

ZUR ROLLE VON KOHÄSION UND ELASTIZITÄT
BEI DER FILMBILDUNG AUS
POLYMERDISPERSIONEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Katja Pohl
aus Berlin

Genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal,

Tag der mündlichen Prüfung:

23. Mai 2014

VORSITZENDER DER PROMOTIONSKOMMISSION

Prof. Dr. Dieter E. Kaufmann

HAUPTBERICHTERSTATTER

Prof. Dr. Diethelm Johannsmann

MITBERICHTERSTATTER

Priv-Doz. Dr. Jörg Adams

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2010 bis März 2014 am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Clausthal im Arbeitskreis von Prof. Dr. Diethelm Johannsmann angefertigt.

DANKSAGUNG

Zunächst möchte ich Prof. Diethelm Johannsmann für die Überlassung dieses interessanten Themas, die gute Betreuung und die Möglichkeit, mich auf vielen Tagungen weiter zu bilden und zu vernetzen herzlich danken. Dr. Jörg Adams danke ich ebenfalls für die gute Betreuung, die vielen hilfreichen Tipps sowie die Übernahme des Zweitgutachtens.

Bei Dr. Arne Langhoff möchte ich mich für die Hilfe bei der konfokalen Mikroskopie und Anregungen bedanken. Prof. Eike Hübner und Martin Drafz danke ich für die DFT-Berechnungen der Tensidmoleküle. Martina Heinz danke ich für die GPC-Messungen. Für interessante Gespräche und wertvolle Anregungen für meine Arbeit danke ich ebenfalls Prof. Joseph Keddie.

Im Rahmen von Seminarversuchen, Vertiefungspraktika und Bachelorarbeiten haben mich Lisa Sarah Müller, Maria Sonnenberg, Madeline Haase, Susan Armbruster, Hares Wahdat, Daniel Reetz, Lisa Lehnecke, Heike Römermann und Malin Schulz bei meiner Arbeit unterstützt und wertvolle Beiträge geleistet, vielen Dank dafür.

Für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre und die Unterstützung in den letzten 4 Jahren danke ich allen Mitarbeitern des Instituts für Physikalische Chemie, insbesondere Stefanie Telsemeyer-Schauer, Dr. Svenja Grube, Dr. Sylvia Hanke, Dr. Anne Hagge, Stina Bauer, Rebekka König, Lisa Lehnecke, Lisa Sarah Müller, Jana Vlachova, Robert Scherf, Dr. Volkan Can, Ross Maspero, Conny Pohle, Astrid Peschel, Michael Tölle und Andrea Kornhardt.

Besonderer Dank gilt allen meinen Freunden. Viele wurden bereits genannt. Bisher noch keine Erwähnung fanden: Antje und Kim Klemstein, Charlotte Arent, Anne Enzenberg, Eva-Maria Lellek, Sandra Kaul, Dr. Henrike Rempel, Sebastian Guhl, Verena Schild und Peter Spielmann. Danke für viele schöne Abende, Wochenenden und eure Unterstützung. Auch den Uni-Lotsen möchte ich herzlich für erfolgreich organisierte Projekte und gemeinsame Abende danken, besonders Nikola Ell, Nicole Gründler und Angela Bethge.

Für die ständige Unterstützung danke ich ganz besonders Fabian Uhrner. Danke, dass du immer für mich da bist und mich aufbaust, wenn es mal nicht gut läuft.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meiner Familie, insbesondere meinen Eltern Karla und Frank, sowie meiner Schwester Anett Pohl und ihrem Lebensgefährten Ulf Thomas für die jahrelange Unterstützung in jeglicher Hinsicht.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	1
2. SYNTHESE VON POLYMERDISPERSIONEN UND FILMBILDUNG	3
2.1. Synthese von Polymerdispersionen.....	3
2.1.1. Miniemulsionspolymerisation	4
2.2. Filmbildung.....	8
2.2.1. Partikeldeformation	12
2.2.2. Interdiffusion	16
2.2.3. Vertikale und horizontale Trocknung	21
2.3. Filmdefekte	26
2.3.1. Rissbildung.....	27
2.3.2. Filmbildungsdilemma.....	29
3. THEORIE DER MESSMETHODEN	33
3.1. Förster-Resonanz-Energietransfer (FRET).....	33
3.2. Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung	39
3.3. Polarisationsmikroskopie	41
3.4. konfokale Mikroskopie	43
4. TEIL I: DYNAMIK DES TROCKNUNGSPROZESSES.....	45
4.1. Experimenteller Aufbau	45
4.2. Experimentelle Methoden und Substanzen	47
4.2.1. Synthese der Polymerdispersionen.....	47
4.2.2. Vorbereitung der Filme	50
4.2.3. Messungen von FRET und Streulicht	51
4.2.4. Auswertung der Fluoreszenz-Histogramme	52
4.2.5. Auswertung der Zeitverläufe.....	54
4.3. Vorversuche	57
4.3.1. Stabilität der Dispersionen	57
4.3.2. Bestimmung der Molmassen.....	60
4.3.3. Bestimmung der Partikelgrößen.....	63
4.3.4. FRET-Vorversuche	66

4.4. Ergebnisse und Diskussion	72
4.4.1. Abhängigkeit von der Glastemperatur des Polymers	72
4.4.2. Abhängigkeit von der Art des Tensids	73
4.4.3. Abhängigkeit von der Menge des Tensids	76
5. TEIL II: TROCKNUNGSFRONTEN UND MIKRORISSE	83
5.1. Experimentelle Methoden.....	83
5.2. Ergebnisse und Diskussion	85
5.2.1. Mikrorisse mit Fischgrätenmorphologie	85
5.2.2. Trocknungsfronten	90
6. ZUSAMMENFASSUNG	103
7. AUSBLICK.....	106
8. LITERATURVERZEICHNIS	109
9. ANHANG	119
9.1. Chemikalien	119
9.2. Konstanten und Variablen	121
9.3. Abkürzungen	125
9.4. Aufbau zur Einstellung der Luftfeuchtigkeit	128
9.5. Programm zur Anpassung der Fluoreszenz-Histogramme.....	131
9.6. Hydrophilisierung von Deckgläsern	135
9.7. Liste der Veröffentlichungen und Präsentationen	137
9.8. Veröffentlichungen.....	138

1. EINLEITUNG

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Grundlagenforschung zum Trocknungsverhalten wasserbasierter Lacksysteme. Wegen der gesundheits- und umweltgefährdenden Eigenschaften der meisten flüchtigen organischen Lösungsmittel (engl.: volatile organic compounds, VOC) wurden lösungsmittelbasierte Lacksysteme in weiten Bereichen zu Gunsten von wasserbasierten Lacksystemen verdrängt. Vor allem für den Innenraum gibt es heutzutage fast ausschließlich wasserbasierte Lacke zu kaufen. Die Reduzierung von VOCs in Farben und Lacken ist in der Lösemittelhaltige Farben- und Lack-Verordnung gesetzlich festgelegt.¹ In manchen Bereichen, vor allem bei Anwendungen im Außenbereich, können wasserbasierte Lacke jedoch bisher die nötigen Anforderungen nicht erfüllen. Daher ist es weiterhin wichtig, auf dem Gebiet der wasserbasierten Lacke zu forschen, um neue bessere Lacke entwickeln zu können.

Bei wasserbasierten Lacksystemen handelt es sich in den meisten Fällen um Polymerdispersionen. Dabei liegt das Polymer, welches später die Beschichtung bildet, fein verteilt als Nanopartikel in der wässrigen Phase vor. Diese Zusammensetzung bietet neben der besseren Umwelt- und Gesundheitsverträglichkeit weitere Vorteile wie die Möglichkeit, einen hohen Feststoffgehalt zu erreichen und gleichzeitig die Viskosität der Mischung kaum zu erhöhen.² Das spart Kosten beim Transport der Lacke und erleichtert die Lagerung. Weiterhin ist Wasser ein sehr kostengünstiges Lösungsmittel (bzw. Dispergiermittel) und erfordert keine Sicherheitsmaßnahmen bei Lagerung und Transport. Der Nachteil dieser Systeme ist allerdings, dass die Polymerpartikel, welche vor der Lackierung fein verteilt in Wasser vorliegen, sich beim Trocknen zu einem kontinuierlichen, mechanisch stabilen Film verbinden müssen. Dieser Trocknungsprozess wird als Filmbildung bezeichnet. Die Filmbildung aus Polymerdispersionen (insbesondere die Kohäsion der Partikel miteinander) läuft am besten bei weichen Polymerpartikeln ab. Nach der Trocknung ist hingegen meist ein harter, kratzfester Film erforderlich, welcher harte Polymere erfordert. Die Elastizität von harten Polymerpartikeln führt dazu, dass sie sich nicht dauerhaft verformen lassen, was für eine vollständige Filmbildung jedoch zwingend erforderlich ist. Dieser Widerspruch wird als Filmbildungsdilemma bezeichnet.³ Um jenes zu lösen, werden den meisten wasserbasierten Lacken geringe Mengen VOCs zugesetzt. Es wird intensiv an alternativen Ansätzen zur Lösung dieses Dilemmas geforscht, um komplett VOC-freie Lacke zu entwickeln.

Diese Arbeit hatte zum Ziel, die Prozesse, welche während der Filmbildung ablaufen, und deren Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Dispersion genauer zu untersuchen, um

1. Einleitung

die Basis für neue Ansätze zur Lösung des Filmbildungsdilemmas zu schaffen. Im ersten Teil wird der zeitliche Verlauf der Interdiffusion von Polymerketten, welche zur Kohäsion zwischen den Partikeln führt, mit Hilfe von Energietransfermessungen untersucht. Die Hypothese ist, dass frühe Interdiffusion zur Vermeidung von Rissbildung und somit zu stabilen, harten Filmen führen kann. Im zweiten Teil werden die sich ausbildenden Trocknungsfronten genauer untersucht und ein Modell erstellt, welches erklärt, was an diesen Fronten genau passiert. Weiterhin werden Mikrorisse untersucht, die häufig bei Latex-Filmen aus harten, elastischen Partikeln beobachtet werden, jedoch für diese Systeme bisher nicht ausführlich beschrieben oder erklärt wurden. Auch für die Entstehung dieser Mikrorisse wird ein Modell erarbeitet.

2. SYNTHESE VON POLYMERDISPERSIONEN UND FILMBILDUNG

2.1. SYNTHESE VON POLYMERDISPERSIONEN

Es gibt drei große Gruppen polymerer Lacksysteme: einphasige mit organischen Lösungsmitteln, zweiphasige, welche wasserbasiert sind und Lacke, welche ohne Lösungsmittel auskommen (Pulverlacke bzw. lösungsmittelfreie Lacke, die unter Bestrahlung aushärten). Die lösungsmittelfreien Lacke sind ein Spezialfall und erfordern bestimmte Lackiermethoden, daher wird auf diese im Weiteren nicht näher eingegangen. Wasserbasierte Lacke sind auch einphasig, d.h. mit molekular gelösten Polymerketten, denkbar. Es gibt einige wasserlösliche Polymere. Diese sind jedoch für Lacksysteme eher ungeeignet, da die Filme daraus ebenfalls wasserlöslich und somit nicht stabil gegen Wassereinwirkung sind. Die meisten wasserbasierten Lacksysteme sind folglich zweiphasig; das Polymer ist in Form von kugelförmigen Partikeln im Wasser dispergiert. Sie werden als Polymerdispersion bzw. Polymerlatex bezeichnet; auch der Begriff Latexdispersion wird verwendet. Die für Polymerdispersionen am häufigsten verwendeten Polymere sind Polyacrylate, Polystyrol, Polyvinylacetat und Polybutadien, sehr oft werden auch Copolymere eingesetzt.³ Außer für Lacke werden Polymerdispersionen auch für Klebstoffe, insbesondere Haftklebstoffe (engl.: pressure-sensitive adhesives, PSAs, z.B. Klebeband), Papierbeschichtungen, Dichtungsstoffe, Druckfarben, Bindemittel, Schaumstoffe, Pharmazeutika und als Zusatzstoffe von Baumaterialien (z.B. in Zement und Mörtel) verwendet.³⁻⁶

Es gibt verschiedene Prozesse mit denen solche Polymerdispersionen hergestellt werden können. In der Industrie am weitesten verbreitet ist die Emulsionspolymerisation.³ Weiterhin gibt es die Miniemulsionspolymerisation, die Suspensionspolymerisation, die Mikroemulsionspolymerisation und die Saatchi-Polymerisation. Für diese Arbeit wurde die Miniemulsionspolymerisation angewendet, da diese zur Herstellung kleiner Mengen im Labor schnell und einfach durchführbar ist. Im Folgenden wird auf diese Methode genauer eingegangen.

2.1.1. MINIEMULSIONSPOLYMERISATION

Die Miniemulsionspolymerisation wurde zuerst von CHOU, EL-AASSER und VANDERHOFF beschrieben.⁷ Es handelt sich um eine zweiphasige Reaktion. Die organische Phase liegt fein verteilt in der wässrigen Phase vor und wird durch verschiedene Zusatzstoffe stabilisiert. Der wichtigste Unterschied zur Emulsionspolymerisation liegt in der Erzeugung der Polymerpartikel. Bei der organischen Phase handelt es sich zunächst um Monomertropfen, welche gegen Ostwald-Reifung stabilisiert werden müssen. Durch Polymerisation werden die Monomertropfen zu festen Polymerpartikeln. Dabei behalten sie ihre Form und Größe bei. Im Gegensatz dazu bilden sich bei der Emulsionspolymerisation die Polymerpartikel in Form und Größe erst während der Polymerisation aus. Der Ablauf der Miniemulsionspolymerisation ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

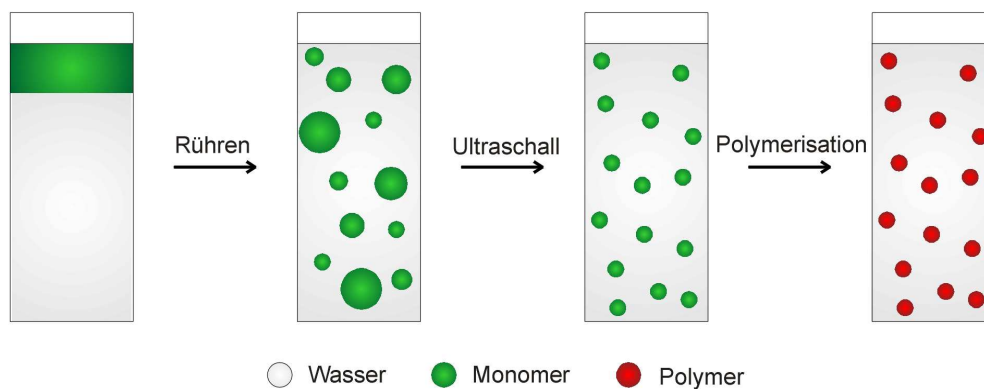


Abbildung 1. Schematische Darstellung des Ablaufs der Miniemulsionspolymerisation, grau: wässrige Phase, grün: Monomerphase, rot: Polymerkugeln, nach ANTONIETTI, LANDFESTER.²

Die organische Monomerphase und die wässrige Phase werden zusammengegeben und zunächst werden durch starkes Rühren Monomertropfen erzeugt. Diese Tropfen sind nach dem Rühren relativ groß und haben eine breite Größenverteilung. Durch Einwirkung von Ultraschall werden kleinere Tropfen mit einer engen Größenverteilung hergestellt. Die mittlere Größe und die Breite der Größenverteilung sinken dabei mit steigender Dauer der Ultraschallbehandlung.⁴ In den Monomertropfen erfolgt anschließend die Polymerisation und es bilden sich Polymerpartikel, die stabil in der Lösung dispergiert bleiben. Die Monomertropfen werden daher auch als Mikroreaktoren bezeichnet. Die Art der Polymerisation ist oft – wie auch im Rahmen dieser Arbeit – radikalisch. Sowohl wasser- als auch öllösliche Initiatoren können eingesetzt werden. Neben der radikalischen Polymerisation wurden auch

2. Theorie der Synthese und der Filmbildung

Polyadditionen, anionische Polymerisationen und Metallkatalysierte Polymerisationen mit dieser Methode erfolgreich durchgeführt.²

Um die Koaleszenz benachbarter Monomertropfen zu verhindern, müssen der Emulsion Substanzen zur Stabilisierung zugesetzt werden. Dabei handelt es sich um Tenside, welche die Tröpfchen (und später die Partikel) gegen Aggregation stabilisieren.⁸ Tenside können negative oder positive Ladungen tragen und somit die Partikel elektrostatisch stabilisieren. Auch eine sterische Stabilisierung mit elektroneutralen Tensiden ist möglich. Bei der Kopfgruppe dieser Art von Tensiden handelt es sich oft um Polyethylenglycolketten (PEG-Ketten), welche hydrophil sind und durch ihre Knäuelstruktur zu entropischer Stabilisierung führen. Die Schwanzgruppe, welche hydrophob ist und in das Monomer bzw. Polymer hineinragt, ist meist eine Alkylkette. Oft werden Mischungen aus verschiedenen Tensiden eingesetzt, um deren Vorteile zu kombinieren und zu einer umfassenden Stabilisierung zu gelangen.⁴ Es gibt außerdem polymerisierbare Tenside, so genannte „surfmers“ (eine Kombination aus dem englischen Wort surfactant für Tensid und Monomer), welche somit an der Oberfläche der Polymerpartikel fixiert sind. Oft wird ein hydrophiles Monomer hinzugefügt. Dieses polymerisiert bevorzugt an der Oberfläche des Tropfens und führt somit zu weiterer sterischer Stabilisierung gegen Aggregation. Elektrostatisch stabilisierte Dispersionen können in den meisten Fällen bereits durch die Zugabe kleiner Mengen Salz destabilisiert werden.⁸ Dieser Prozess wird als „Aussalzen“ bezeichnet und führt dazu, dass die Partikel aggregieren und oberhalb einer kritischen Größe der Aggregate sedimentieren. Zusammen mit der Ultrazentrifugation ergibt sich so eine Möglichkeit, die Partikel effektiv von der wässrigen Phase, auch Serum genannt, zu trennen und das Serum zu untersuchen. Diese Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit angewandt, wie in Kapitel 4.3.4. beschrieben.

Weiterhin müssen die Monomertropfen gegen Ostwald-Reifung stabilisiert werden.⁴ Bei der Ostwald-Reifung diffundieren Monomermoleküle durch die wässrige Phase aus kleineren in größere Tropfen, was zum Wachstum der großen und zum Verschwinden der kleinen Tropfen führt. Am Ende kann eine makroskopische Phasentrennung resultieren. Die Monomere besitzen eine sehr geringe Wasserlöslichkeit. Sie sind jedoch nicht komplett unlöslich in Wasser und somit können kleine Mengen Monomer durch die wässrige Phase diffundieren. Triebkraft der Ostwald-Reifung ist die Verringerung der Grenzfläche, was aufgrund der Grenzflächenspannung zu einer Verringerung der inneren Energie des Systems führt. Um die Ostwald-Reifung zu verhindern, wird der Emulsion ein Hydrophob hinzugesetzt. Bei dem Hydrophob handelt es sich um ein wasserunlösliches Molekül, welches ausschließlich in den Monomertropfen verbleibt und nicht zwischen verschiedenen Tropfen

2. Theorie der Synthese und der Filmbildung

diffundieren kann. Die Ostwald-Reifung wird nun dadurch verhindert, dass das System ein gleiches chemisches Potential in allen Tropfen anstrebt. Verändert sich die Konzentration des Hydrophobs und somit das chemische Potential in einem Tropfen, indem Monomermoleküle sich durch die Wasserphase hinweg aus dem Tropfen entfernen, so baut sich ein osmotischer Druck auf. Dieser führt dazu, dass wieder Monomermoleküle in die kleinen Tropfen hinein diffundieren.

Ein weiteres Problem bei Dispersionen ist die Sedimentation der Partikel. Diese kann verhindert werden, wenn die Partikel (bzw. die Tröpfchen vorher) klein genug sind. Partikel, welche eine gewisse Größe überschreiten, sedimentieren. Dieser Grenzwert liegt je nach Dichteunterschied zwischen Polymer und Serum bei Radien von etwa 150 bis 500 nm.⁹ Manchmal können die sedimentierten Partikel durch erneutes Rühren und Ultraschall wieder dispergiert werden; oft verklumpen sie jedoch irreversibel und es bildet sich ein fester Bodensatz.

Mit der Miniemulsionspolymerisation sind verschiedene Partikelgrößen einstellbar. Außer von der Dauer und Intensität der Ultraschallbehandlung hängen Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung auch von der Menge und Effektivität des Tensids und des Hydrophobs, sowie von der Zeitspanne zwischen Ultraschallbehandlung und Polymerisation ab.^{3,4} Generell gilt: Je mehr Tensid die Rezeptur enthält, desto kleiner werden die Partikel.² Die Partikelgröße ist dabei durch die Effektivität des Ultraschallgenerators bzw. durch die bei der Erzeugung kleiner Tropfen ablaufenden Prozesse nach unten begrenzt.

Die Miniemulsionspolymerisation ist eine schnelle und relativ einfache Methode, Hybridpartikel aus organischem und anorganischem Material oder aus verschiedenen Polymeren herzustellen.^{10,11} Beispiele für Hybridpartikel sind Kern-Schale-Partikel, wobei der Kern oft anorganisch oder metallisch ist, Janus-Partikel und Hybridpartikel aus sehr kleinen und etwas größeren Partikeln (so genannte „Himbeeren“ oder „Rosinenbrötchen“). Auch die Einkapselung von oder Ummantelung durch Nanoröhren oder -plättchen ist möglich. Abbildung 2 zeigt Beispiele für solche Hybridpartikel im Querschnitt.

2. Theorie der Synthese und der Filmbildung

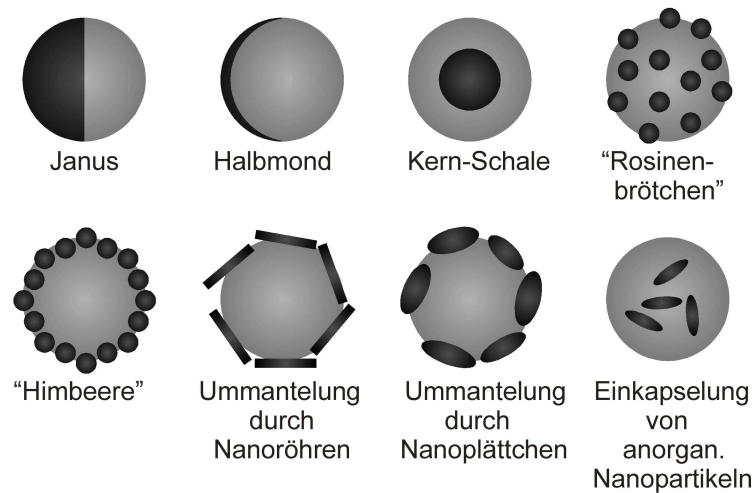


Abbildung 2. Beispiele für Hybridpartikel schematisch im Querschnitt dargestellt, nach KEDDIE, ROUTH.³

Lacksystemen werden häufig Rheologiemodifizierer („Verdicker“),⁹ Pigmente, Partikel zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und ein kleiner Teil organische Lösungsmittel als Weichmacher/Koaleszenzhilfsmittel hinzugefügt.¹² Oft sind auch Zusatzstoffe zur besseren Benetzung der Oberfläche, Frostschutzmittel und Anti-Fouling-Mittel, welche gegen die Kontaminierung der Oberfläche mit Mikroorganismen wirken, nötig.⁶ Alle bisher genannten Zusatzstoffe, damit ist alles außer Polymer und Wasser gemeint, bedingen gleichzeitig Vorteile und Probleme dieser zweiphasigen Lacksysteme: Sie verändern die Eigenschaften des Films. Tensid, Hydrophob und andere Zusatzstoffe können z.B. als Weichmacher wirken, Einschlüsse bilden oder sich auf der Oberfläche abscheiden und beeinflussen somit optische, wie auch mechanische Eigenschaften des Films. Der Einfluss kann sowohl positiv als auch negativ sein. Auch Additive, welche hinzugefügt werden, um bestimmte Eigenschaften des Films zu verbessern, können sich auf andere Eigenschaften negativ auswirken. Daher ist es nicht trivial, die richtige Rezeptur für einen Lack zu finden und je weniger Zusatzstoffe nötig sind, desto einfacher wird es.

2.2. FILMBILDUNG

Wird eine Polymerdispersion auf eine Oberfläche aufgetragen, so beginnt die Dispersion zu trocknen und somit die Oberfläche zu beschichten. Die Oberfläche wird auch als Substrat bezeichnet, die Beschichtung als Film und der Trocknungsprozess als Filmbildung. Zu Beginn liegt die wässrige Polymerdispersion vor; nach Beendigung des Trocknungsprozesses ein kontinuierlicher Polymerfilm. Die Filmbildung kann in drei Schritte eingeteilt werden: I. die Verdunstung des Wassers und die Ausbildung einer dichten Packung der Partikel, II. die Deformation der Partikel und III. die Interdiffusion der Polymerketten.⁶ Abbildung 3 zeigt eine schematische Darstellung der drei Schritte des Filmbildungsprozesses. Nach dem ersten Schritt, der Verdunstung des Großteils des Wassers und der Aggregation der Partikel, befindet sich noch Wasser in den Zwickelphasen. Diese Zwischenräume verschwinden erst in der zweiten Phase der Filmbildung, der Partikeldeformation. Dabei werden aus den Kugeln Polyeder. Erst im letzten Schritt der Filmbildung, der Interdiffusion von Polymerketten über die Partikelgrenzen hinweg, entsteht ein kontinuierlicher, stabiler Polymerfilm, da die Partikelgrenzen verschwinden. Volle mechanische Festigkeit wird erreicht, wenn die Ketten über eine Länge diffundieren, die ihrem Gyrationradius entspricht, und Verschlaufungen miteinander ausbilden, wobei letzteres entscheidend ist.¹³ Der Gyrationradius eines Polymerknäuels, auch Trägheitsradius genannt, ist direkt messbar und wird daher am häufigsten verwendet, um die Größe eines solchen Knäuels zu definieren.¹⁴ Die drei Schritte der Filmbildung laufen in der Realität nicht streng getrennt voneinander ab. Sie können sich zeitlich überschneiden.

2. Theorie der Synthese und der Filmbildung

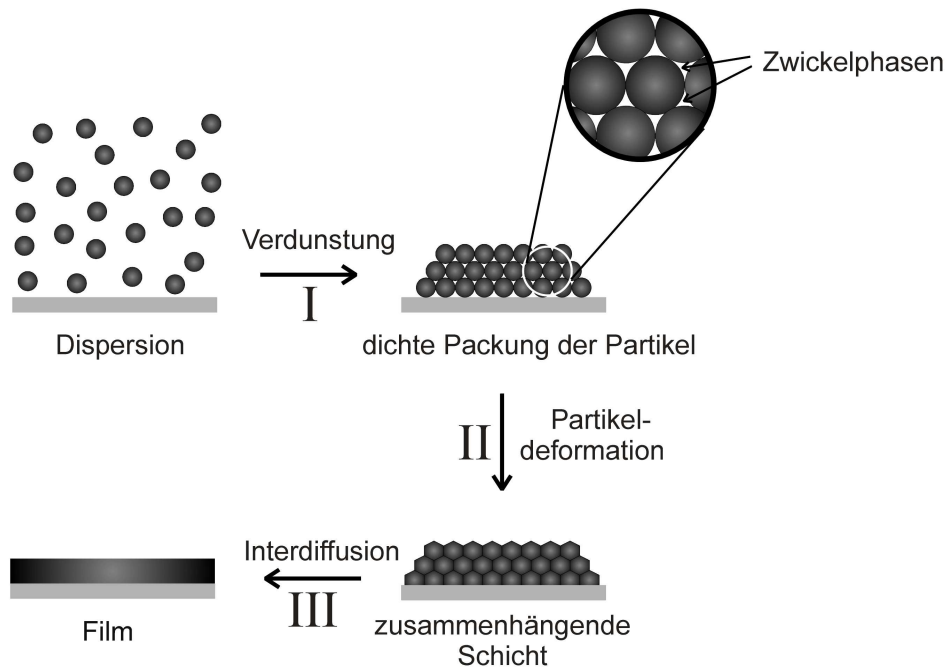


Abbildung 3. Die drei Schritte der Filmbildung, nach KEDDIE, ROUTH.³

Diese drei Schritte der Filmbildung wurden zuerst komplett von VOYUTSKIĭ im Jahr 1958 beschrieben. Vorher wurde angenommen, dass die Filmbildung allein durch Verdunstung des Wassers und Partikeldeformation abgeschlossen ist.^{15, 16} Forschung auf dem Gebiet der Filmbildung war jedoch jahrzehntelang wenig vorhanden und erhielt erst in den 1990er Jahren einen Schub. Eine Suche nach „latex film formation“ mit dem Web of Science™ ergibt nur 31 Treffer bis 1990, in den Jahren 1991 bis 2000 jedoch bereits 404 Treffer.¹⁷ In den letzten Jahren ist die Tendenz an Publikationen weiterhin steigend. Von 2001 bis 2010 waren es bereits 651 Veröffentlichungen. Die gute Umwelt- und Gesundheitsverträglichkeit ist der Hauptgrund für die intensive Forschung an wasserbasierten Lacksystemen und deren Verfilmung. Die meisten kommerziellen wasserbasierten Lacke enthalten jedoch einen Teil organische Lösungsmittel als Weichmacher, daher wird intensiv daran geforscht, komplett VOC-freie Lacksysteme zu entwickeln.¹³

Da Polymerdispersionen gegen Aggregation stabilisiert sind, müssen die abstoßenden Kräfte zwischen den Partikeln bei der Filmbildung überwunden werden. Durch das Verdampfen des Wassers im ersten Schritt steigt die Partikelkonzentration und sobald die kritische Koagulationskonzentration (engl.: critical coagulation concentration, CCC) überschritten ist, überwiegen die attraktiven VAN-DER-WAALS-Kräfte. Nichtsdestotrotz behindern die Tenside, welche zur Stabilisierung der Dispersion eingesetzt werden, den

2. Theorie der Synthese und der Filmbildung

Prozess der Filmbildung häufig.⁵ Sie können unter anderem als Barrieren gegen die Interdiffusion fungieren oder die Haftung auf dem Substrat verringern.^{6, 13}

Die Geschwindigkeit der Filmbildung und die Eigenschaften des entstehenden Films werden neben der Zusammensetzung der Dispersion vor allem von der Temperatur beeinflusst. Ist die Temperatur nicht hoch genug, so bilden sich Risse, die Filme werden trüb, lösen sich vom Substrat und verfilmen evtl. überhaupt nicht, wobei ein Pulver entsteht.¹³ Die Mindesttemperatur, welche in der Umgebung herrschen muss, damit ein klarer, rissfreier Film entsteht, wird Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) genannt. Die MFT hängt eng mit der Glastemperatur T_g des Polymers zusammen. Die Partikel müssen weich genug sein, um deformiert werden zu können und auch die Interdiffusion der Polymerketten erfordert ein weiches Material. Meist liegt die MFT bedingt durch die Additive etwas ober- oder unterhalb der Glastemperatur. Die Bestimmung der MFT erfolgt auf einer Filmbank. Hierbei handelt es sich um eine Edelstahlbank, an welche ein Temperaturgradient angelegt werden kann. Die Dispersion wird über die gesamte Länge der Filmbank, kontinuierlich oder in kleinen Tropfen, aufgetragen. Die Temperatur, oberhalb derer ein klarer, rissfreier Film entsteht, kann dann abgelesen werden. Es wird meist beobachtet, dass die Filme zuerst klar und weiterhin rissig und bei etwas höherer Temperatur dann auch rissfrei werden.⁵

Weitere wichtige Einflussfaktoren auf die Filmbildung sind die Luftfeuchtigkeit, das Substrat (hierbei sind vor allem die Hydrophilie, die Flexibilität und die Oberflächenrauigkeit entscheidend) sowie die Art der Auftragung. Auch die Trocknungsgeschwindigkeit beeinflusst die Morphologie des Films. Werden Filme langsam getrocknet, so kann Rissbildung verringert werden, da das System ausreichend Zeit hat, die bei der Trocknung auftretende Spannung zu relaxieren.⁶ Die sich während der Filmtrocknung verändernden Eigenschaften sind schematisch in Abbildung 4 gezeigt. Die Dicke sinkt zunächst vor allem durch das Verdampfen des Wassers. Die Trübung sinkt, da die Grenzflächen zwischen Polymer und Wasser, an welchen das Licht gestreut wird, immer weniger werden und schließlich ganz verschwinden. Auch ein Film, welcher noch Wasser in den Zwickelphasen enthält, kann bereits klar erscheinen, wenn diese Zwickelphasen sehr klein sind und somit die Lichtstreuung nicht mehr effektiv ist. Die Filmspannung baut sich während der Partikeldeformation auf und die Kohäsion wird durch Interdiffusion der Polymerketten erreicht. Die Untersuchung der Dynamik des Trocknungsprozesses, über welche in Kapitel 4 berichtet wird, beruht auf der Annahme, dass eine frühe Interdiffusion und damit verbundene Kohäsion dazu führt, dass die Spannung nicht mehr so leicht zur Rissbildung führen kann. Risse propagieren zwischen den Partikelgrenzflächen.

2. Theorie der Synthese und der Filmbildung

Interdiffusion führt dazu, dass die Partikel ihre Identität verlieren und die Partikelgrenzflächen verschwinden. Hat Interdiffusion bereits stattgefunden, müssten die Risse durch die Polymerphase gehen. Risspropagation im Polymer setzt eine Auflösung von Verschlaufungen der Polymerketten miteinander oder sogar Kettenbruch, d.h. Spaltung kovalenter Bindungen, voraus, was sehr viel Energie erfordert. Somit kann durch frühe Interdiffusion der Rissbildung vorgebeugt werden.

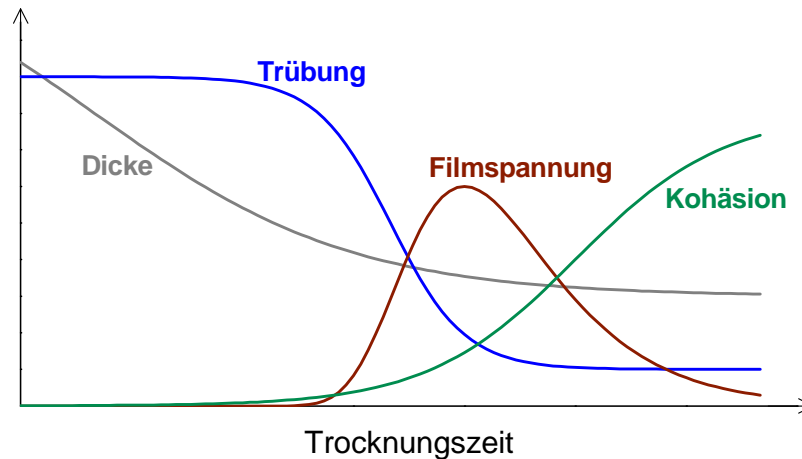


Abbildung 4. Schematische Darstellung der Verläufe verschiedener Filmeigenschaften während der Trocknung eines Latex-Films.

Die Trocknung eines Latex-Films findet vorwiegend von außen nach innen statt. Dadurch bildet sich eine so genannte Trocknungsfront aus, welche ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde. Näheres zur Theorie dazu wird in Kapitel 2.2.3. behandelt, die Untersuchungen und Ergebnisse werden in Kapitel 5 erläutert.

Eine wichtige Frage, die sich bei der Filmbildung aus Polymerdispersionen stellt, ist der Verbleib des Tensids. Es gibt prinzipiell drei Möglichkeiten: Das Tensid kann sich im Polymer lösen, es kann eine separate Phase bilden, d.h. sich in Taschen im Film bzw. an einer Grenzfläche (Substrat-Film oder Film-Luft) abscheiden und dort eine kontinuierliche Schicht bilden oder es kann an der Oberfläche der Partikel bleiben, eine Membran und somit ein kontinuierliches Tensid-Netzwerk bilden.¹⁸ Eine Tensidschicht zwischen Film und Substrat kann dabei zu Delaminierung des Films, d.h. zum Ablösen vom Substrat, führen. Dass sich das Tensid im Polymer löst, ist nur selten der Fall, z.B. für nichtionische Tenside mit kurzen Polyethylen-glycolketten.⁵ Die Bildung von Tensidansammlungen in Taschen oder an Grenzflächen hingegen ist relativ häufig zu beobachten, vor allem bei hohen Tensidgehalten.⁵ Der Fall der Bildung von Membranen um die Partikel wird vorwiegend dann beobachtet, wenn die

2. Theorie der Synthese und der Filmbildung

Partikel durch eine hydrophile Polymerhülle oder polymerisierbare Tenside, die bereits erwähnten surfmrs, stabilisiert sind.

2.2.1. PARTIKELDEFORMATION

Die Partikeldeformation ist die zweite Phase der Filmbildung, dabei verformen sich die aggregierten Partikel von Kugeln zu Polyedern, die Zwickelphasen verschwinden und der Film wird klar. Oft wird in diesem Zusammenhang von rhombischen Dodekaedern gesprochen. Dies gilt jedoch nur, wenn die Deformation isotrop abläuft, die Partikel monodispers sind und sich in einem kubisch flächen-zentrierten Gitter anordnen.¹³ Die Deformation der Partikel findet jedoch meist nicht isotrop statt, vielmehr ist sie biaxial entlang der Trocknungsfront orientiert. In Abbildung 3 ist es so dargestellt, dass die Partikeldeformation erst stattfindet, wenn sich die Partikel in direktem Kontakt zueinander befinden. Es gibt allerdings auch Untersuchungen, die nahe legen, dass unter bestimmten Bedingungen die Deformation schon vor dem ersten Partikelkontakt beginnen kann.¹⁹

Die treibende Kraft für die Partikeldeformation ist in der Regel die Reduzierung der Grenzflächenenergie durch die Verringerung der Grenzfläche. Dabei kann es sich um die Grenzfläche zwischen Polymer und Wasser oder zwischen Polymer und Luft handeln. Es werden fünf verschiedene Deformationsmechanismen unterschieden, welche in Abbildung 5 dargestellt sind.

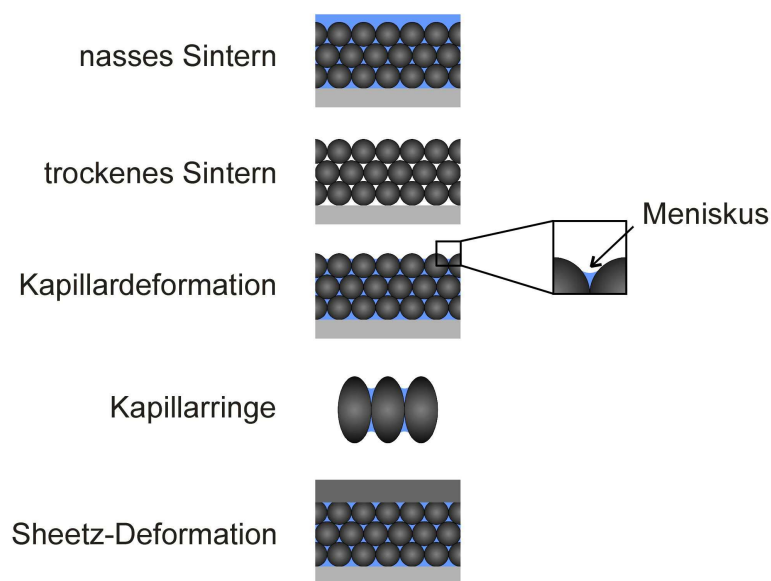


Abbildung 5. Schematische Darstellung der Deformationsmechanismen. Blau: Wasser, helles Grau: Substrat, dunkles Grau: Polymer, nach KEDDIE, ROUTH.³

2. Theorie der Synthese und der Filmbildung

Beim nassen Sintern ist die treibende Kraft die Grenzflächenspannung zwischen Polymer und Wasser γ_{pw} . Nasses Sintern findet statt, wenn die Partikel schneller deformieren, als das Wasser verdampft, was am ehesten bei kleinen und weichen Partikeln der Fall ist.

Trockenes Sintern wird durch die Grenzflächenspannung zwischen Polymer und Luft γ_{pa} getrieben. Die Deformation erfolgt durch trockenes Sintern, wenn die Verdampfung schneller als die Deformation ist. Dies ist vor allem bei großen und harten Partikeln der Fall.

Die Kapillardeformation findet statt, wenn sich die Wasseroberfläche so weit zurückgezogen hat, dass sich ein Meniskus an den Partikelkontakten bildet. Dieser Meniskus führt zu einem Unterdruck im Serum, dem Kapillardruck. Der Kapillardruck ist durch Gleichung 1 gegeben.²⁰

$$\Delta p \approx \frac{\gamma_{wa}}{r_k} \quad \text{Gl. 1}$$

Δp ist der Druckunterschied zwischen der konkaven Seite (hier Luft) und der konvexen Seite (hier Serum), γ_{wa} die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Luft und r_k der Krümmungsradius. Diesem Unterdruck wirkt das System durch Partikeldeformation entgegen, da diese zu einem Wasserfluss an die Oberfläche führt, welcher wiederum den Krümmungsradius des Meniskus erhöht und somit den Kapillardruck senkt.²¹ Die Kapillardeformation findet statt, wenn das Verdampfen des Wassers und die Deformation etwa gleich schnell ablaufen und die Partikel weich und klein genug sind. Für letzteres gilt Gleichung 2.³

$$G < \frac{A\gamma_{wa}}{R_p} \quad \text{Gl. 2}$$

G ist der Schermodul des Polymers, A ein Vorfaktor in der Größenordnung von 30 – 300 (je nachdem, welches Modell angewandt wird, nachzulesen in der Literatur³) und R_p der Partikelradius vor der Deformation.

LIN und MEIER postulierten 1995, dass es trockenes Sintern in Polymerdispersionen nicht gibt, da immer ein Rest Wasser zurück bleibt.²² Dieser Rest bildet sogenannte Kapillarringe um die Partikelkontakte. Dies führt zu einem feuchten Sintern, welches ebenfalls durch den Kapillardruck getrieben ist. Es führt jedoch zu derselben Deformation wie trockenes Sintern,²³ daher wird im Folgenden nicht zwischen trockenem und feuchtem Sintern unterschieden.

Bisher wurde davon ausgegangen, dass die Partikel vertikal im Film homogen verteilt sind. Ist jedoch die Diffusion der Partikel langsamer als die Verdampfung, so sammeln sich

2. Theorie der Synthese und der Filmbildung

mehr Partikel an der Oberfläche an. Bei kleinen weichen Partikeln kann es zur Ausbildung einer Haut an der Oberfläche kommen, da diese schnell deformieren und miteinander verschmelzen. Diese Haut führt dazu, dass das weitere Verdampfen des Wassers behindert wird. Es findet unter dieser Haut bevorzugt nasses Sintern statt. Diese Art der Deformation ist nach SHEETZ benannt, der diesen Prozess 1965 zum ersten Mal beschrieb.²⁴

Es gibt zwei dimensionslose Kennzahlen, welche für die Beschreibung der Partikel-deformation von großer Bedeutung sind. Die PÉCLET-Zahl Pe ist das Verhältnis der Diffusionszeit zu der Verdampfungszeit. Eine PÉCLET-Zahl größer als eins bedeutet, dass die Verdampfung schneller ist als die Diffusion. Die PÉCLET-Zahl wird nach Gleichung 3 berechnet.²³

$$Pe = \frac{6\pi\eta R_p H \dot{E}}{kT} \quad \text{Gl. 3}$$

η ist die Viskosität des Serums, H die Dicke des Films, \dot{E} die Verdampfungsrate, k die Boltzmann-Konstante ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)²⁰ und T die absolute Temperatur. Hohe PÉCLET-Zahlen werden für dicke Filme aus großen Partikeln und bei einer hohen Verdampfungsrate erreicht.

Die zweite wichtige Kenngröße ist $\bar{\lambda}$. Dabei handelt es sich um das Verhältnis der Deformationszeit zur Verdampfungszeit. Große Werte für $\bar{\lambda}$ werden erreicht, wenn die Verdampfung schneller ist als die Deformation. Die Kennzahl $\bar{\lambda}$ wird nach Gleichung 4 berechnet.²³

$$\bar{\lambda} = \frac{\dot{E} R_p \eta_0}{\gamma_{wa} H} \quad \text{Gl. 4}$$

η_0 ist die Viskosität des Polymers. Hohe Werte für $\bar{\lambda}$ werden für dünne Filme aus großen harten Partikeln und mit einer hohen Verdampfungsrate erreicht. Der Zusammenhang der verschiedenen Deformationsmechanismen mit diesen beiden dimensionslosen Kennzahlen ist in Abbildung 6 dargestellt. Bei niedrigen Werten für $\bar{\lambda}$ und folglich kleinen, weichen Partikeln und einer geringen Verdampfungsrate deformieren die Partikel durch nasses Sintern. Wird die Filmdicke vergrößert und somit die PÉCLET-Zahl auf Werte größer als eins erhöht, so bildet sich eine Haut, welche zur SHEETZ-Deformation führt. Wird $\bar{\lambda}$ geringfügig erhöht, resultiert die Kapillardeformation. Bei Werten der PÉCLET-Zahl größer als eins kann sich eine partielle Haut ausbilden, welche die Diffusion des Wassers nur leicht behindert. Wird $\bar{\lambda}$ weiter erhöht, so gibt es eine zurückgehende Wasseroberfläche. Das bedeutet, dass das

2. Theorie der Synthese und der Filmbildung

Wasser nur die Partikel unten im Film bedeckt. Die Partikel, welche sich näher am Substrat befinden, erfahren folglich Kapillardeformation und die Partikel, welche sich näher an der Oberfläche befinden, sintern trocken bzw. feucht. Bei Werten von $\bar{\lambda}$ über 10 000 findet nur noch trockenes bzw. feuchtes Sintern statt, da das Wasser sehr viel schneller verdampft, als Deformation stattfinden kann. Alle diese Deformationsmechanismen wurden experimentell beobachtet und nachgewiesen.²³

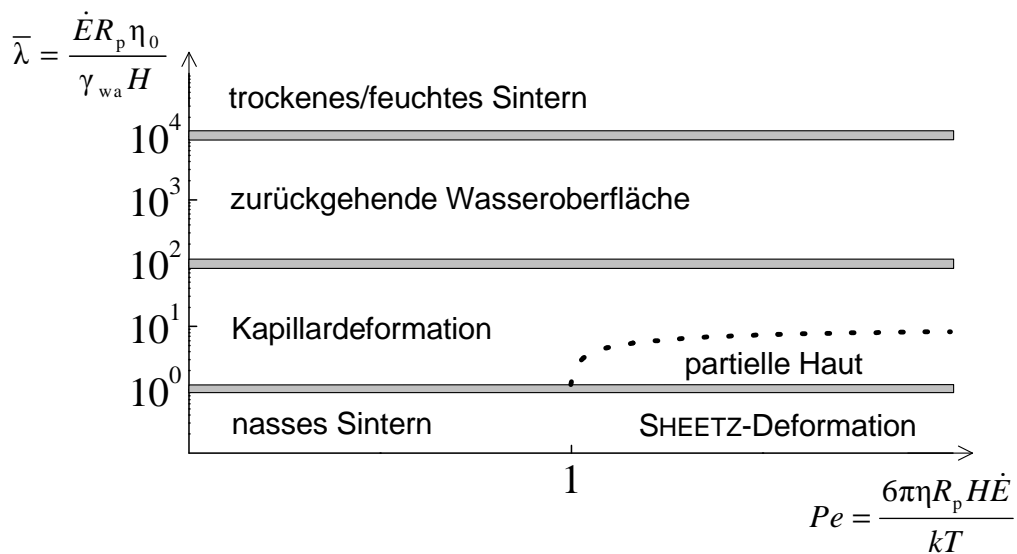


Abbildung 6. Übersicht der Deformationsmechanismen in Abhängigkeit von den dimensionslosen Kennzahlen $\bar{\lambda}$ und Pe , nach ROUTH, RUSSEL.²³

Eine Erhöhung der Temperatur hat Einfluss auf mehrere in die Betrachtung einfließende Größen. Sie erhöht die Verdampfungsgeschwindigkeit \dot{E} , verringert die Grenzflächen- spannung und ebenso die Viskosität. Der Einfluss auf die Viskosität des Polymers ist hierbei am größten. Partikel unterhalb der Glasstemperatur des Polymers deformieren durch trockenes bzw. feuchtes Sintern oder gar nicht. Weit oberhalb der Glasstemperatur kann Kapillar- deformation und sogar nasses Sintern beobachtet werden.^{3, 25} Meist wird bei der Trocknung von Filmen oberhalb der Glasstemperatur Kapillardeformation beobachtet.²⁶

Um die Partikeldeformation zu quantifizieren, wird meist die Trübung gemessen. Da nach der Partikeldeformation ein reiner Polymerfilm vorhanden ist, gibt es keine Grenzflächen mehr, an denen Licht gestreut werden kann. Für das bloße Auge erscheint der Film jedoch bereits bei sehr kleinen Zwickelphasen klar, da die Streuung dann nicht mehr effektiv ist. Eine weitere Möglichkeit der Beobachtung der Partikeldeformation sind abbildende

2. Theorie der Synthese und der Filmbildung

Techniken wie Rasterkraftmikroskopie (engl.: atomic force microscopy, AFM) und Elektronenmikroskopie.⁵

Durch die Deformation der Partikel bilden sich laterale Spannungen im Film, denen das Material entgegenwirken will, indem es sich zusammenzieht. Es haftet jedoch am Substrat und da das Substrat in der Regel nicht flexibel ist, müssen die Spannungen anders abgebaut werden. Bei harten Partikeln resultiert daraus Rissbildung und oft auch ein Ablösen von dem Substrat. Um diese Spannungen zu messen, kann „beam bending“²⁷ oder „membrane bending“²⁸⁻³¹ eingesetzt werden. Dabei wird der Film auf einen flexiblen Balken bzw. eine flexible Membran aufgetragen und während der Trocknung die auftretende Spannung über die Verformung des flexiblen Substrats optisch verfolgt. Das „membrane bending“ bildet eine Weiterentwicklung des „beam bendings“. Die Membran ist komplett von allen Seiten eingespannt und nicht nur an einer Seite befestigt wie der Balken. Somit kann der gesamte Film während der Trocknung beobachtet und die Spannungsverteilung an der Trocknungsf front quantifiziert werden.^{29, 30} Auch eine Untersuchung mittels Spannungsdoppelbrechung ist möglich, dazu mehr in Kapitel 3.3.

2.2.2. INTERDIFFUSION

Die Interdiffusion von Polymerketten über die Partikelgrenzen hinweg ist der letzte Schritt der Filmbildung. In diesem Schritt entsteht ein kontinuierlicher Film, die Partikelgrenzen verschwinden und mechanische Festigkeit wird aufgebaut. Im Zusammenhang mit der Interdiffusion wird oft von Koaleszenz der Partikel oder dem Aufbau von Kohäsion gesprochen. Beides besagt, dass die Partikel miteinander „verschmelzen“ und ihre Identität verlieren. Die Interdiffusion ist schematisch in Abbildung 7 oben dargestellt. Zur besseren Verdeutlichung ist pro Partikel nur eine Kette dargestellt und die Ketten aus verschiedenen Partikeln sind farblich voneinander abgesetzt. In Abbildung 7 unten ist die Grenzschicht zwischen zwei Partikeln gezeigt, wobei die Konzentration an Polymer aus dem Partikel links dunkel und jene an Polymer aus dem Partikel rechts hell dargestellt ist. Mit der Zeit mischen sich beide Polymere immer mehr und die interdiffundierte Schicht wächst.

2. Theorie der Synthese und der Filmbildung

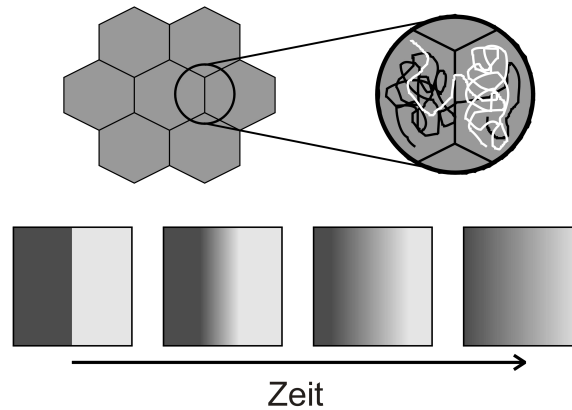


Abbildung 7. Schematische Darstellung der Interdiffusion, nach KEDDIE, ROUTH.³

Für Polymere oberhalb einer kritischen Molmasse läuft die Selbstdiffusion (Diffusion im reinen Polymer, wie sie bei der Interdiffusion zwischen gleich aufgebauten Partikeln stattfindet) nach dem Modell der Reptation ab. Eine Polymerkette in der Schmelze (oder in ausreichend konzentrierter Lösung) ist durch Verschlaufungen benachbarter Ketten in ihrer Bewegungsfreiheit eingeschränkt. Abbildung 8 illustriert diesen Sachverhalt. Zur besseren Verdeutlichung sind weniger Verschlaufungen dargestellt, als in einer tatsächlichen Polymerschmelze vorhanden sind.³² Im unteren Teil von Abbildung 8 ist die gleiche Polymerkette in einer Röhre dargestellt. Diese Röhre wird durch die Verschlaufungen mit anderen Ketten definiert. Die Kette kann sich nur entlang dieser Röhre schlängelnd bewegen, daher auch der Begriff Reptation (lat. reptare bedeutet kriechen, schleichen).³³ Die Kette kann sich nach einer gewissen Zeit, der Reptationszeit τ_{rep} , komplett aus dieser Röhre herausbewegen.¹⁴ Dieser Prozess ist jedoch, bedingt durch die stark eingeschränkte Bewegung, sehr langsam.

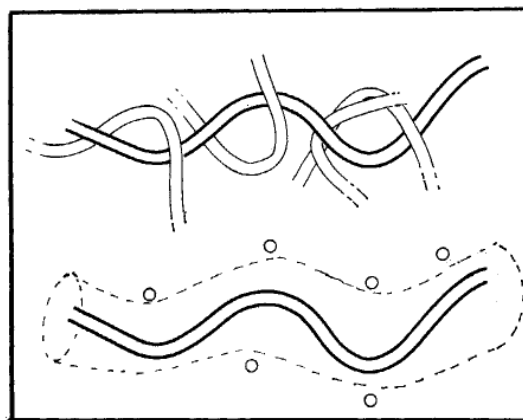


Abbildung 8. Schematische Darstellung einer Polymerkette in einer Polymerschmelze mit Verschlaufungen und der daraus resultierenden Röhre, entlang derer sich die Polymerkette durch Reptation bewegen kann, aus KLEIN.³²

2. Theorie der Synthese und der Filmbildung

An polymeren Grenzflächen gibt es zwei weitere, kürzere charakteristische Zeiten der Diffusion. Die Verschlaufungszeit (engl. entanglement time) τ_e ist die Zeit, die ein Segment von der Länge des Durchmessers der Röhre diffundiert. Die ROUSE-Relaxationszeit τ_R ist die Zeit, in der die Bewegung eines solchen Segments über die gesamte Länge der Kette relaxiert wird.³⁴ Für Polystyrol (PS) mit einer Molmasse von 233 kg/mol bei 120 °C ($T_g(\text{PS}) = 100 \text{ °C}$)³⁵ beträgt τ_e 5 Sekunden, τ_R 11 Minuten und τ_{rep} 18 Stunden. Es dauert folglich sehr lange bis Polymerketten hoher Molmasse auch oberhalb der Glasstemperatur um ihre eigene Länge diffundieren. Während der Filmbildung wird dennoch häufig frühe Interdiffusion beobachtet, dies ist jedoch eher einer breiten Molmassenverteilung zuzuordnen.³⁶ Die Diffusion des Polymers ist stark von der Molmasse abhängig. Je länger die Kette, desto langsamer ist die Diffusion. Da die Synthese der Polymere in Polymerdispersionen meist durch radikalische Polymerisation erfolgt, ist eine breite Molmassenverteilung vorhanden. Es gibt folglich auch kurze Ketten. Es wird nun angenommen, dass sich diese kurzen Ketten bevorzugt an der Partikeloberfläche aufhalten und zuerst diffundieren.⁵ Auch ohne diese Annahme ist es jedoch einleuchtend, dass die kurzen Ketten schneller und somit zuerst in benachbarte Partikel diffundieren. Die Diffusion der längeren Ketten, welche eher Verschlaufungen ausbilden und somit zu erhöhter mechanischer Festigkeit des Films führen, braucht viel Zeit. Diese Theorie wird durch die Beobachtungen bestätigt, dass die mechanische Festigkeit der Filme über Stunden bis Tage sukzessive ansteigt.³ Es reicht allerdings aus, wenn auch diese langen Ketten zunächst so weit diffundieren, dass sie neue Verschlaufungen mit Ketten benachbarter Partikel ausbilden. Daher kann frühe Interdiffusion auch mit Diffusion der langen Ketten über eine kürzere Strecke als der Länge der Röhre erklärt werden. Die Zeit, welche dafür benötigt wird, ist kleiner als τ_{rep} .

Eine weitere Größe, neben der mechanischen Festigkeit, mit der das Fortschreiten der Interdiffusion getestet werden kann, ist die Permeabilität für Flüssigkeiten. Sind noch Grenzflächen zwischen den Partikeln vorhanden, so kann das Wasser gut zwischen den Partikelgrenzen hindurch fließen, vor allem weil diese Grenzflächen, bedingt durch Tenside oder andere Stabilisatoren, hydrophil sind. Hat Interdiffusion stattgefunden, so muss das Wasser durch das hydrophobe Polymer hindurch diffundieren und dies braucht deutlich länger als der Fluss entlang der Grenzflächen.⁵

Die Interdiffusion wird außer von der bereits erwähnten Molmasse auch von der Temperatur, der Partikelgröße, evtl. vorhandenen Verzweigungen der Ketten und evtl. vorhandenen Membraneffekten beeinflusst. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu schnellerer Diffusion, da die Ketten beweglicher werden. Verzweigungen behindern die

2. Theorie der Synthese und der Filmbildung

Diffusion, da die Ketten dadurch noch mehr Verschlaufungen mit der Umgebung haben und somit stärker in der Bewegung eingeschränkt werden. Reptation funktioniert in diesem Fall schlecht bzw. gar nicht. Die Partikelgröße hat dann einen großen Einfluss, wenn der Radius der Partikel dem Gyrationradius der Kette nahe kommt. In diesem Fall ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich Kettenenden an der Partikeloberfläche befinden, stark erhöht und die Tendenz der Kette, durch Interdiffusion die Entropie zu erhöhen, ist ebenfalls größer.³⁷ In den meisten Fällen sind die Partikeldurchmesser jedoch sehr viel größer als der Gyrationradius einer Kette und es befinden sich sehr viele Ketten in einem Partikel. Auch dann hat die Partikelgröße jedoch noch einen Effekt auf die Interdiffusion: die größere Grenzfläche zwischen kleinen Partikeln führt zu einem größeren Anteil der interdiffundierten Schicht im Film. Dies ist in Abbildung 9 schematisch dargestellt. Diffundieren die Ketten die gleiche Strecke, ist also die interdiffundierte Schicht gleich dick, so ist der Anteil der interdiffundierten Schicht am gesamten Film für kleine Partikel weitaus größer als für große. Dies bedeutet jedoch nicht, dass die Kohäsion zwischen den Partikeln im Falle kleiner Partikel größer ist.

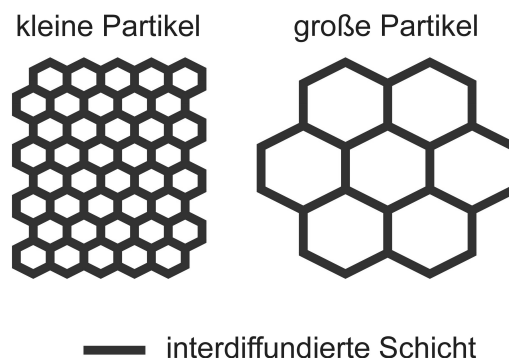


Abbildung 9. Schematische Darstellung der interdiffundierten Schicht für große und kleine Partikel bei gleicher Dicke der interdiffundierten Schicht.

Die hydrophile Membran um die Partikel, sei es nun aus Tensid oder hydrophilen Comonomeren, wie z.B. Acrylsäure, kann mitunter sehr fest sein und als Barriere gegen Interdiffusion wirken.¹³ Eine sehr feste Membran aus Polyacrylsäure ($T_g = 106\text{ °C}$)³⁵ kann die Interdiffusion stark verlangsamen, ganz verhindert wird sie dadurch jedoch nicht.³ Der Effekt von Membranen auf die Interdiffusion wurde zuerst von JOANICOT et al.³⁸ untersucht. Es bildet sich eine Art Schaumstruktur aus, wobei die Polymerphase den in Schäumen vorhandenen Hohlräumen entspricht. Die Membranen müssen durchbrochen werden, damit Interdiffusion stattfinden kann.⁵

2. Theorie der Synthese und der Filmbildung

Um die Interdiffusion zu quantifizieren, gibt es prinzipiell zwei Methoden: Kleinwinkel-neutronenstreuung (engl.: small ange neutron scattering, SANS) und FÖRSTER-Resonanz-Energietransfer (FRET). SANS funktioniert über Markierung mit Deuterium. Ein kleiner Teil der Partikel wird deuteriert und eine Vergrößerung des effektiven Radius' dieser Partikel durch Interdiffusion der Ketten in benachbarte Partikel kann beobachtet werden.³⁹

Im Rahmen dieser Arbeit wurde FRET angewendet. Dabei handelt es sich um einen nichtstrahlenden Energietransfer von einem Donor auf einen Akzeptor, welcher stattfindet, wenn sich beide einander bis auf wenige Nanometer annähern. Mehr zu den Grundlagen dieser Methode in Kapitel 3.1. FRET wurde zuerst in der Arbeitsgruppe WINNIK für die Quantifizierung der Interdiffusion angewendet.^{36, 40, 41} Das Prinzip ist in Abbildung 10 dargestellt. Die eine Hälfte der Partikel wird mit einem Donor markiert, die andere Hälfte mit einem Akzeptor. In der Dispersion sind die Partikel zu weit voneinander entfernt, so dass kein FRET stattfinden kann. Kommen die Partikel in Kontakt, so kann zuerst nur wenig FRET stattfinden, wenn sich Donor- und Akzeptor-Moleküle an den Kontaktpunkten nahe genug kommen. Etwas mehr FRET ist nach der Deformation der Partikel möglich, da diese zu einer größeren Kontaktfläche zwischen Donor- und Akzeptor-markierten Partikeln führt. Allerdings führt erst die Interdiffusion von Donor-markierten Ketten in Akzeptor-markierte Nachbarpartikel und umgekehrt zu einem deutlich messbaren Anstieg an FRET, da sich erst dann viele Donor- und Akzeptor-Moleküle nahe genug kommen. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 10 durch den dicker werdenden Pfeil angedeutet.

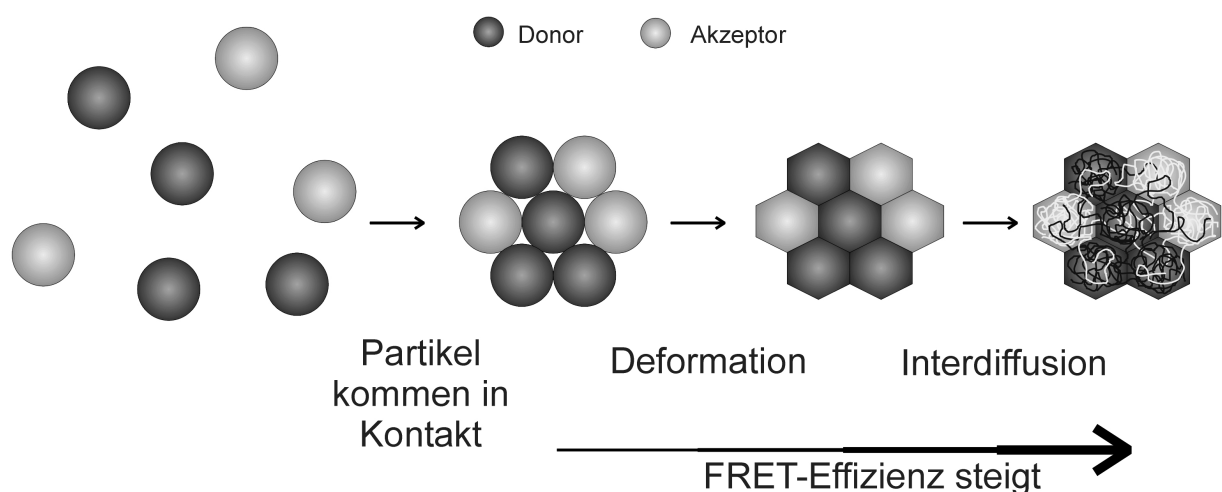


Abbildung 10. Prinzip der Quantifizierung der Interdiffusion mit FRET.

2.2.3. VERTIKALE UND HORIZONTALE TROCKNUNG

Die Filmbildung findet selten komplett homogen über die gesamte Fläche statt. Es können sich vertikal und horizontal Gradienten der Partikelkonzentration ausbilden. Vertikale Gradienten können zur Ausbildung einer Haut führen, horizontale Gradienten führen zu Trocknungsfronten, welche den Film in den meisten Fällen von außen nach innen durchlaufen.

Es gibt drei mögliche Szenarien für die vertikale Partikelverteilung im trocknenden Film, diese sind in Abbildung 11 schematisch dargestellt. Die Dispersion kann vertikal homogen trocknen, es können sich Partikel an der Oberfläche anreichern, welche aggregieren aber sich nicht deformieren und es kann sich eine feste Haut aus bereits komplett verfilmtem Material bilden.^{3, 5, 42}



Abbildung 11. Schematische Darstellung vertikaler Trocknungsprofile, nach KEDDIE, ROUTH und KÖNIG et al.^{3, 42}

Bei der homogenen Trocknung verdunstet das Wasser mit einer gleich bleibenden Geschwindigkeit, welche ähnlich hoch ist, wie die des reinen Wassers. Die Anreicherung von Partikeln an der Oberfläche stellt keinen großen Widerstand gegen das Verdampfen des Wassers dar.³ Erst bei der Ausbildung einer Haut aus verfilmtem Material wird die Verdunstungsgeschwindigkeit des Wassers stark reduziert, da das Wasser zunächst durch das Polymer hindurch diffundieren muss. Diese Diffusion ist durch die meist geringe Hydrophilie des Polymers erschwert. Eine Anreicherung von Partikeln an der Oberfläche, ob sie zur Hautbildung führt oder nicht, wird dadurch verursacht, dass Wasser an der Oberfläche verdunstet und die Partikel nicht schnell genug in Richtung des Substrats diffundieren, um den Konzentrationsgradienten auszugleichen.⁴³ Dieses Phänomen wird vor allem bei dicken Schichten beobachtet. Sehr weiche Partikel verfilmen dann an der Oberfläche und bilden eine Haut. Harte Partikel hingegen aggregieren nur. Dieser Effekt wurde bereits in Kapitel 2.2.1. im Zusammenhang mit der SHEETZ-Deformation besprochen. Die Hautbildung hat neben der

2. Theorie der Synthese und der Filmbildung

Verlangsamung der Trocknung den weiteren negativen Effekt, die Topfzeit stark zu verringern. Unter der Topfzeit (engl.: open time) wird die Zeit verstanden, die die Dispersion nach der Auftragung noch nachbearbeitet, also z.B. mit einem Pinsel weiter verteilt, werden kann.⁴⁴

Experimentell untersucht wurde die vertikale Partikelverteilung im Film bisher vor allem mit Tieftemperatur-Rasterelektronenmikroskopie, wobei die Proben eingefroren und gebrochen wurden (engl.: cryogenic scanning electron microscopy, cryo-SEM)⁴⁵ und mit Kernspinresonanztechniken, z.B. dem sogenannten GARField-Magneten (Gradient At Right-angles to the Field).^{42, 46} Mit dem cryo-SEM können die Filme im Querschnitt direkt abgebildet werden, was den Vorteil hat, dass die Partikelverteilung direkt sichtbar ist, jedoch den Nachteil, dass immer nur einen kleinen Teil der Probe betrachtet wird. Mit GARField wird der Wassergehalt in Abhängigkeit von der vertikalen Position im Film gemessen.

Die ungleichmäßige Anordnung von Partikeln vertikal im Film kann auch ausgenutzt werden, um funktionell gradierte Schichten zu erhalten. Sind zwei oder mehr sehr unterschiedliche Arten von Partikeln vorhanden (z.B. sehr kleine und sehr große oder geladene und neutrale), so kann eine Schichtbildung stattfinden, d.h. die eine Art Partikel reichert sich am Substrat an, die andere an der Oberfläche des Films.^{47, 48} Dieser Prozess wird auch als „self-stratification“ (deutsch: Selbstschichtbildung) bezeichnet. Damit ist es möglich, mehrere Eigenschaften in einem Film zu vereinen und somit das Auftragen mehrerer Schichten, welche für die verschiedenen Ansprüche nötig sind und evtl. nicht gut aneinander haften, zu umgehen. Weiterhin wird ein Schritt eingespart und somit Zeit und Kosten reduziert.

Wird ein trocknender Latexfilm betrachtet, welcher auf eine ebene Fläche aufgetragen wurde, so ist deutlich zu erkennen, dass dieser von außen nach innen trocknet.⁴⁹ Ein Beispiel zeigt Abbildung 12. Aus der trüben Dispersion wird ein klarer trockener Polymerfilm. Der hier betrachtete Film besteht aus relativ harten Partikeln, deren Glastemperatur etwa bei Raumtemperatur liegt. Es bildet sich bei Raumtemperatur ein klarer Film, welcher jedoch Risse aufweist. Wird die Dispersion hingegen in einem Gefäß mit Wänden (z.B. einer Petrischale) getrocknet, so erfolgt die Trocknung von innen nach außen, da der Meniskus dann dazu führt, dass der Film in der Mitte am dünnsten ist.

2. Theorie der Synthese und der Filmbildung

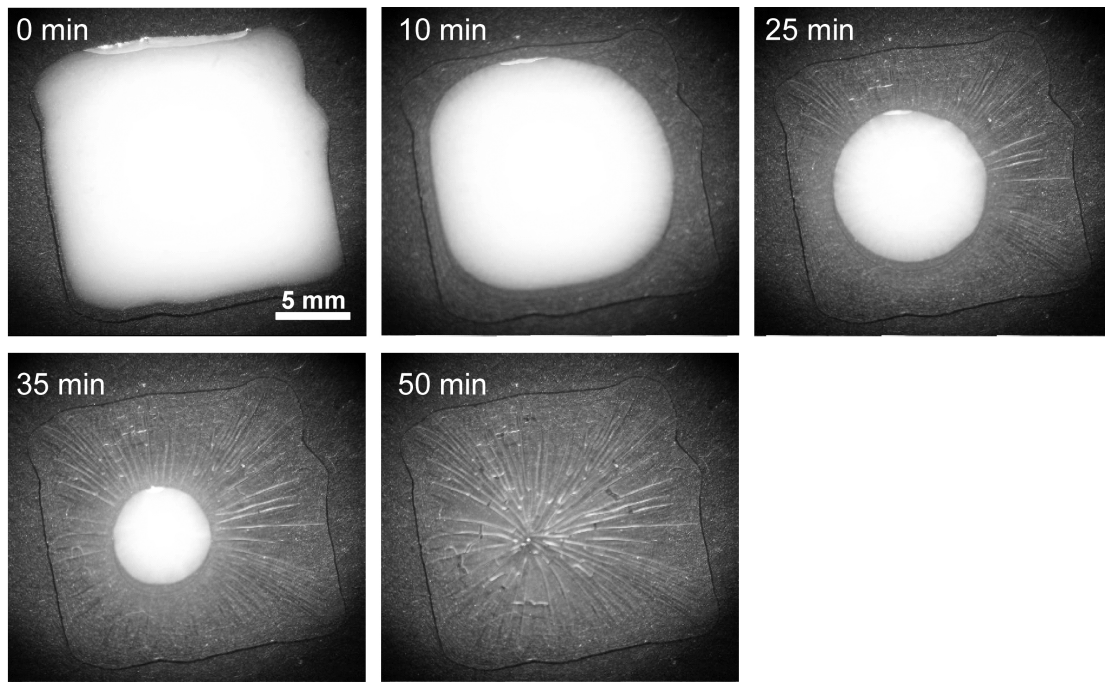


Abbildung 12. Fotos eines trocknenden Films aus harten Partikeln, welcher bei Raumtemperatur Risse bildet.

Die Ausbildung einer Trocknungsfront wurde bereits in Kapitel 2.2. kurz angesprochen. Die Ursache hierfür ist die Krümmung der Oberfläche des Latex-Films. Diese führt dazu, dass der Film am Rand dünner ist und somit dort schneller trocknet. Abbildung 13 zeigt schematisch einen Tropfen auf einem Substrat im Querschnitt, die Pfeile deuten die Verdampfung des Wassers an. Da der Tropfen am Rand dünner und leicht gekrümmt ist, ist dort mehr Oberfläche pro Volumen vorhanden und das Wasser verdampft schneller, was durch mehr Pfeile pro Fläche angedeutet ist. Weiterhin ist der Diffusionsstrom des Wasserdampfs in der Luft am Rand des Films divergent. Dies bedeutet, dass der Wasserdampf sich am Rand in verschiedene Richtungen ausbreitet und somit schneller von der Oberfläche entfernt als in der Mitte. Als Resultat des trockenen Randbereichs findet ein Fluss von Wasser nach außen statt, welcher Partikel mit sich transportiert und dazu führt, dass die Partikel sich am Rand zuerst packen.⁴⁴

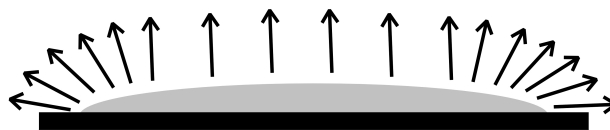


Abbildung 13. Ein trocknender Tropfen auf einer Oberfläche im Querschnitt dargestellt, die Pfeile deuten die Verdampfung des Wassers an.

2. Theorie der Synthese und der Filmbildung

Trocknungsfronten in einem Film wurden das erste Mal 1964 von HWA beschrieben.⁵⁰ In dieser und auch vielen folgenden Veröffentlichungen zum Thema Trocknungsfronten bei der Trocknung kolloidaler Dispersionen werden Partikel betrachtet, welche monodispers sind und nicht deformieren, also zu hart sind um komplett zu verfilmen.⁵¹⁻⁵⁴ Bei solchen Partikeln gibt es mehrere Fronten, welche in Abbildung 14 links schematisch dargestellt sind. Der Film ist in dieser Darstellung rechts trocken. An der ersten Front (hier: „packing front“, in den meisten anderen Veröffentlichungen als „ordering front“ bezeichnet) ordnen sich die Partikel, kommen jedoch noch nicht in direkten Kontakt. Diese Ordnung ist nur mit monodispersen Partikeln möglich. An der zweiten Front (hier: „collapse“, in anderen Veröffentlichungen als „packing front“ bezeichnet), an der die Partikel irreversibel aggregieren, wird der Film klarer, da die Zwischenräume sehr klein werden und das Licht nicht mehr stark streuen. An einer dritten Front (nur in Abbildung 14 rechts zu erkennen) entstehen Risse im Material. An der vierten und letzten Front (hier: „pore-emptying front“, auch als „pore-opening front“ bezeichnet) verdampft das letzte Wasser aus den Zwischenräumen, der Film wird trocken und weiß, da die Grenzflächen Polymer-Luft das Licht stärker streuen als die Grenzflächen zwischen Polymer und Wasser. Abbildung 14 rechts zeigt ein Foto eines trocknenden Films aus harten, monodispersen Partikeln (oben Dispersion, unten trockener Film) mit vergrößertem Ausschnitt der ersten beiden Trocknungsfronten und schematischer Darstellung der Partikelverteilung in den ersten drei Bereichen. In dieser Darstellung ist der Film unten trocken. Der weiße Bereich nach der „pore-emptying front“ ist unten im Bild gut zu erkennen.

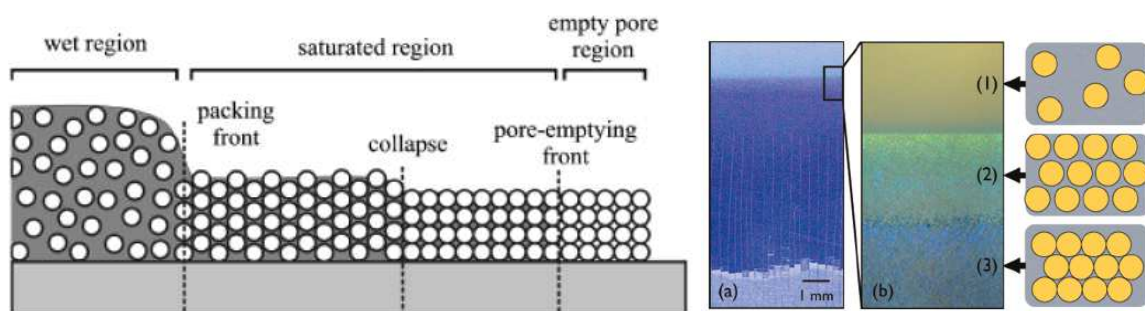


Abbildung 14. Links: schematische Darstellung der Trocknungsfronten bei harten, nicht deformierbaren Partikeln, aus HOLMES et al.⁴³ Rechts: Foto eines solchen trocknenden Films mit vergrößerter Darstellung der ersten beiden Fronten und schematischer Darstellung der Partikelverteilung in den ersten drei Bereichen, aus GOEHRING et al.⁵³

Für weiche Partikel, welche deformiert werden und schließlich vollständig verfilmen, sieht ein Querschnitt durch den trocknenden Film aus, wie in Abbildung 15 schematisch dar-

2. Theorie der Synthese und der Filmbildung

gestellt. Links ist die trübe Dispersion im Zentrum, rechts der klare, trockene Randbereich des Films. In diesem Fall als Trocknungsfront markiert ist die Packungsfront, an der die Partikel irreversibel aggregieren. Später, in dieser Darstellung weiter rechts, deformieren die Partikel und die Polymerketten interdiffundieren, bis die Filmbildung komplett abgeschlossen ist. Auch hier ist eine zweite Front vorstellbar, an welcher dann die Deformation stattfindet. Wann der Film optisch klar erscheint, hängt von der Größe der Zwischenräume ab. Sind die Zwischenräume sehr klein, kann der Film schon ab der Packungsfront klar erscheinen, bei großen Zwischenräumen wird der Film erst durch die Deformation der Partikel klar. ROUTH et al. untersuchten trocknende Filme aus weichen Partikeln und sahen zwei Fronten.²⁶ An der ersten aggregierten die Partikel und an der zweiten deformierten sie und der Film wurde klar.

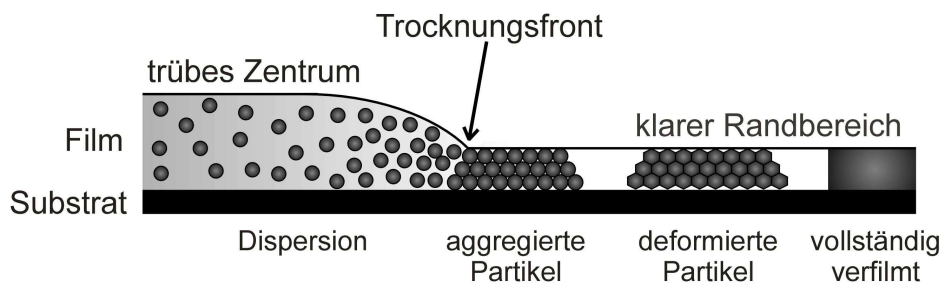


Abbildung 15. Schematische Darstellung eines trocknenden Films im Querschnitt, im trockenen Bereich rechts sind nicht alle Partikel dargestellt.

Auch das Gebiet der Trocknungsfronten ist noch nicht vollständig erforscht. Wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden wird, gibt es Phänomene an Trocknungsfronten, welche bisher nicht beschrieben und erklärt wurden. Die Ergebnisse zu diesem Thema werden in Kapitel 5.2.2. diskutiert.

2.3. FILMDEFEKTE

Die ungleichmäßige Trocknung von Latex-Filmen kann zu unterschiedlichen Strukturierungen im trockenen Film führen. Da diese Strukturierungen meist unerwünscht sind, werden sie hier als Filmdefekte zusammengefasst. Sie führen entweder zu optischen Beeinträchtigungen oder dazu, dass das Substrat nicht mehr vollständig bedeckt ist. Für Latex-Filme sind die Rissbildung und der sogenannte Kaffeeleck-Effekt (coffee-stain effect) am besten bekannt und untersucht. Häufig werden außerdem ein Ablösen des Films vom Substrat, unebene Oberflächen, wie z.B. Orangenhaut und die Bildung von Falten beobachtet.

Falten bilden sich meist, wenn eine Hautbildung vorliegt.⁵⁵ Vor allem bei flexiblen Substraten führt die auftretende Spannung dazu, dass sich der Film bei der Trocknung zusammenzieht. Die Fläche, welche von der Haut bedeckt wird, schrumpft und somit bilden sich Falten aus. Dies kann auch ausgenutzt werden, um bestimmte Muster herzustellen, welche die optischen und mechanischen Eigenschaften eines Films für bestimmte Anforderungen positiv beeinflussen können.⁵⁶

Die Ursache der Orangenhaut sind lokale Schwankungen der Oberflächenspannung, sie tritt besonders bei Sprühlackierung auf.⁵⁵ Diese Schwankungen führen zu einem Materialfluss aus Bereichen mit niedriger hin zu Bereichen mit hoher Oberflächenspannung, welcher in der unebenen Oberfläche resultiert. Dies wird als Marangoni-Effekt bezeichnet. Dem kann vorgebeugt werden, indem die Viskosität erhöht oder die Oberflächenspannung z.B. durch Zusatz von Silikonöl reguliert wird.⁵⁷

Das Ablösen eines Films vom Substrat hängt eng mit der Rissbildung zusammen. Beide Phänomene gehen auf Spannungen im Film zurück und entstehen, um diese Spannungen abzubauen. Filme, welche Risse bilden, müssen sich nicht zwangsweise vom Substrat ablösen, oft ist dies jedoch zumindest an den Risskanten der Fall. Reicht die Bildung von Rissen nicht aus, um die Spannungen im Film abzubauen, und ist die Haftung zwischen Film und Substrat nicht stark genug, so kann es sein, dass der gesamte Film vom Substrat abblättert („delaminiert“). Das Ablösen eines Films kann jedoch auch unabhängig von der Rissbildung beobachtet werden, wenn die Haftung zwischen Film und Substrat schlecht ist oder sich eine Tensidschicht zwischen Film und Substrat ausbildet.

Die Ursache des Kaffeeleck-Effekts ist die Trocknung von außen nach innen. Ein trockener Kaffeeleck zeigt einen dunklen Ring außen. Dies kommt zustande, da die Partikel während der Trocknung nach außen transportiert werden und sich dort ansammeln. Dieser Effekt kann auch bei trocknenden Dispersionen beobachtet werden.⁵⁸⁻⁶⁰ Die Ursache hierfür

2. Theorie der Synthese und der Filmbildung

ist der in Kapitel 2.2.3. erwähnte Fluss von innen nach außen, welcher Partikel mit sich transportiert, die sich dann am Rand anlagern.

Im Folgenden wird auf die Rissbildung und das damit verbundene Filmbildungsdilemma genauer eingegangen sowie Lösungsansätze für das Filmbildungsdilemma vorgestellt.

2.3.1. RISSBILDUNG

Die Rissbildung ist der am häufigsten beobachtete und am besten untersuchte Defekt bei der Filmbildung aus Polymerdispersionen. Risse entstehen durch Spannungen in einem Festkörper, wenn die elastische Energie, welche durch die Rissbildung gewonnen wird, die aufzubringende Oberflächenenergie, um an der Rissante neue Oberfläche zu bilden, übersteigt.^{61, 62} GRIFFITH hat ein Kriterium hergeleitet, mit dem die kritische Rissspannung σ_{crit} , welche nötig ist, damit ein Riss entsteht, für dünne Schichten berechnet werden kann.⁶³ Gleichung 5 zeigt eine Anwendung des GRIFFITH-Kriteriums für dünne Filme.³⁰

$$\sigma_{\text{crit}} = 2\sqrt{\frac{E\gamma_A}{H}} \quad \text{Gl. 5}$$

E ist der elastische Modul („YOUNG-Modul“) des Materials, γ_A die Ablösearbeit (d.h. die Arbeit, die nötig ist, um neue Oberfläche zu schaffen) und H die Dicke des Films. Je dicker der Film ist, desto geringer wird die kritische Rissspannung, d.h. desto eher reißt der Film. Dies führt zu der kritischen Rissbildungsdicke (engl. critical cracking thickness, CCT), also der Filmdicke oberhalb derer der Film reißt.^{64, 65} Die Ursache ist, dass bei dünnen Filmen die freigesetzte elastische Energie nicht groß genug wäre, um einen Riss entstehen zu lassen.⁴⁴ Das GRIFFITH-Kriterium gilt für Festkörper im stationären Zustand. Es erklärt zwar die CCT, ist jedoch nicht vorbehaltlos für sich zeitlich verändernde Systeme, wie einen trocknenden Film anwendbar.

Als Ursache der Bildung von Rissen in trocknenden Latex-Filmen wird allgemein der Kapillardruck angenommen.^{44, 66} Sind die Partikel zu hart, um deformiert zu werden, so führt der Kapillardruck zu einem Reißen des Films, da ein horizontales Schrumpfen des Films durch das (meist starre) Substrat unmöglich gemacht wird. Diese laterale Spannung kann bei harten Partikeln nur durch Risse abgebaut werden, vorausgesetzt die Haftung auf dem Substrat ist groß genug.^{67, 68}

Die Risse, welche meist in Latex-Filmen beobachtet werden, sind gerade und senkrecht zur Trocknungsfront, wie in Abbildung 14 rechts zu sehen.⁵³ Es gibt jedoch auch

2. Theorie der Synthese und der Filmbildung

Untersuchungen zu wellenförmigen,⁶⁹ ringförmigen,⁷⁰ spiralförmigen⁷¹ und gekrümmten⁷² Rissen. Einflussgrößen auf die Rissformen sind neben dem Trocknungsprozess die Partikelgröße und die Filmdicke.

Wie bereits in Kapitel 2.2.3. erwähnt, bilden sich die Risse in trocknenden Filmen meist an einer eigenen Trocknungsfront. Die Risspropagation findet dabei nicht stetig sondern sprunghaft statt.^{66, 73} Dies wird damit erklärt, dass durch die Risspropagation die Spannung zunächst abgebaut wird und sich erst wieder aufbauen muss, bis sie σ_{crit} erreicht.

Wie ebenfalls in Abbildung 14 rechts zu erkennen ist, ist der Abstand zwischen den Rissen annähernd gleich. Als Ursache dafür wird angenommen, dass ein Fluss des Serums von der Rissspitze weg erfolgt, welcher den Kapillardruck reduziert. Der Kapillardruck baut sich langsam wieder auf und somit entsteht der nächste Riss erst in gewissem Abstand.⁷⁴ Ein höherer Kapillardruck und somit größere Spannung führt zu einer größeren Rissdichte bzw. geringeren Abständen zwischen den Rissen.⁶²

Ein großes Problem bei der Untersuchung der Rissbildung in Latex-Filmen ist, dass die Spannung an der Rissspitze nicht messbar ist.⁴⁴ Aus diesem Grund sind die genauen Ursachen für die Entstehung, Propagation und Form der Risse noch nicht hundertprozentig geklärt und weiterhin Gegenstand intensiver Forschung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nicht nur die bisher erwähnten und in der Literatur häufig beschriebenen makroskopisch sichtbaren Risse, sondern auch Mikrorisse beobachtet. Diese Mikrorisse sind um etwa 45° relativ zur Trocknungsfront geneigt und wechseln die Richtung, was im Folgenden als „Fischgrätenmorphologie“ bezeichnet wird. Abbildung 16 zeigt solche Mikrorisse in einem Latex-Film mit einer Glasstemperatur knapp unterhalb von Raumtemperatur. Diese Mikrorisse sind für poröse Medien, welche Zugspannungen ausgesetzt werden, bekannt.⁷⁵⁻⁷⁸ Sie werden auch als Scherbänder bezeichnet.

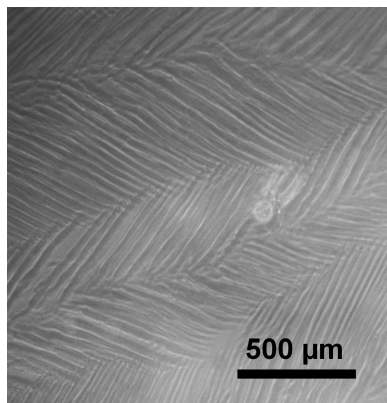


Abbildung 16. Mikrorisse mit Fischgrätenmorphologie in einem Latex Film.

2. Theorie der Synthese und der Filmbildung

Diese Art der Mikrorisse wird in Latex-Filmen zwar häufig beobachtet,^{30, 44, 53, 73} allerdings gibt es bisher keine Literatur, welche die Entstehung dieser Mikrorisse für solche Systeme erklärt. Dies war Anlass dafür, sich im Rahmen dieser Arbeit mit diesen Mikrorissen genauer zu beschäftigen. Einzig LEPIZZERA et al. beschäftigten sich mit der Ausbildung von Zickzackstrukturen in Latex-Filmen.^{79, 80} Allerdings untersuchten diese Autoren Kern-Schale-Hybridpartikel und die Filme wurden nach der Trocknung gestreckt, woraufhin diese Strukturen entstanden.

2.3.2. FILMBILDUNGSDILEMMA

Die meisten wasserbasierten Lacke sollen bei Raumtemperatur trocknen. Wie bereits erläutert, verfilmen bei Raumtemperatur jedoch nur weiche Polymerpartikel gut genug, um einen kontinuierlichen, rissfreien Film zu bilden. Die Filme aus diesen Partikeln sind jedoch weich und klebrig und erfüllen somit nicht die Anforderungen an die meisten Lacke, welche hart und kratzfest sein sollen. (Diese weichen, klebrigen Filme finden eher Anwendung als Haftklebstoffe.) Dieser Umstand wird als Filmbildungsdilemma bezeichnet.³ Es gibt mehrere Ansätze, dieses Filmbildungsdilemma zu lösen. Zunächst nahe liegend erscheint es, bei erhöhter Temperatur zu verfilmen. Dies würde jedoch bedeuten, dass die Verfilmung in einem Ofen stattfinden müsste, was sehr energieintensiv und für den Hausgebrauch nicht praktikabel ist. Der bei kommerziell erwerblichen Lacken meistgenutzte Ansatz ist der Zusatz geringer Mengen organischer Lösungsmittel als Weichmacher, auch Koaleszenzhilfen oder Filmbildehilfsmittel genannt. Oft wird 2,2,4-Trimethylpentan-1,3-diol-monoisobutyrat eingesetzt, welches unter dem Namen TexanolTM vertrieben wird. Die Strukturformel ist in Abbildung 17 gezeigt. Schon wenige Prozent TexanolTM sind ausreichend, um eine enorme Steigerung der Beweglichkeit der Polymerketten zu erreichen.⁸¹ Trotz der geringen Mengen benötigter Weichmacher enthalten die so hergestellten Lacke immer noch VOCs und sind somit gesundheits- und umweltschädlich, wenn auch in weitaus geringerem Maße als auf organischen Lösungsmitteln basierende Lacke. Ein alternativer Ansatz ist die Verwendung von Oligomeren (relativ kurzen Ketten des selben Polymers) als Weichmacher.⁸² Weiterhin gibt es Polymere, bei welchen Wasser als Weichmacher wirkt.³

2. Theorie der Synthese und der Filmbildung

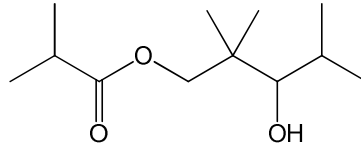


Abbildung 17. Strukturformel von 2,2,4-Trimethylpentan-1,3-diol-monoisobutyrat (TexanolTM).

Ein weiterer Ansatz ist die Verwendung von Latex-Blends, d.h. Mischungen aus unterschiedlichen Latex-Partikeln. Werden z.B. harte und weiche Partikel gemeinsam verfilmt, so sorgen die weichen Partikel dafür, dass Partikeldeformation und Interdiffusion ausreichend stattfinden, um einen kontinuierlichen Film zu bilden und die harten Partikel bieten die gewünschte mechanische Festigkeit.⁸³

Ein ebenfalls relativ weit verbreiteter Ansatz ist die nachträgliche Vernetzung der Polymerketten.⁸⁴ Die in diesem Fall verwendeten Polymere besitzen eine niedrige Glastemperatur und tragen funktionelle Gruppen, welche später zur Vernetzung führen können. Es wird zunächst ein weicher Film gebildet, welcher anschließend durch Vernetzung gehärtet wird. Wichtig dabei ist, sicherzustellen, dass die Vernetzung erst nach der Interdiffusion stattfindet. Sonst bilden sich einzelne vernetzte Partikel, deren Ketten nicht mehr zur Interdiffusion fähig sind. Somit kann in diesem Fall kein mechanisch stabiler Film gebildet werden.

Eine weitere Möglichkeit ist der Zusatz von harten Nanopartikeln, wie z.B. Halloysit-Nanoröhren (keramische Nanoröhren).⁸⁵ Sind diese Nanopartikel gleichmäßig im Film verteilt, so können sie die Risspropagation stoppen. Zur Zeit wird in diesem Zusammenhang der Zusatz von Nanocellulose untersucht.^{86, 87}

GEORGIADIS et al. entwickelten eine Methode, um das Filmbildungsdilemma zu lösen, indem der Film während der Trocknung mit Infrarot-Strahlung erwärmt wird.⁸⁸ Die IR-Strahlung wirkt ausschließlich im Material erwärmend und ist weitaus energiesparender und praktischer in der Anwendung als die direkte Erwärmung im Ofen. Es muss der Dispersion allerdings ein Absorbens hinzugefügt werden, das dafür sorgt, dass die Energie vom Material gut aufgenommen wird. Mit Hilfe einer Maske ist es möglich, mit der IR-Strahlung die Oberfläche des Films zu strukturieren und somit Filme für dekorative Anwendungen herzustellen.⁸⁹

Ziel dieser Arbeit ist es, mehr über die Filmbildung und deren Abhängigkeit von verschiedenen Parametern und Substanzen zu erfahren und somit eine weitere Grundlage zu

2. Theorie der Synthese und der Filmbildung

bilden, das Filmbildungsdilemma zu lösen, ohne dass VOCs, teure Herstellungsprozesse, Zusatzstoffe oder apparativ aufwendige Trocknungsmethoden nötig sind.

3. THEORIE DER MESSMETHODEN

3.1. FÖRSTER-RESONANZ-ENERGIETRANSFER (FRET)

Bei dem FÖRSTER-Resonanz-Energietransfer (FRET) handelt es sich um einen nichtstrahlenden Energietransfer zwischen einem Donor und einem Akzeptor. In der Literatur wird er auch als Fluoreszenz-Resonanz-Energietransfer (irreführend, da der Transfer nichtstrahlend abläuft)⁹⁰, nichtstrahlender Energietransfer (engl.: nonradiative energy transfer, NRET)⁴⁰, elektronischer Energietransfer (EET, ebenfalls irreführend, da so in anderen Literaturstellen andere Formen des Energietransfers bezeichnet werden)⁹¹, direkter nichtstrahlender Energietransfer (DET)⁶ oder einfach Resonanz-Energietransfer (RET)^{90, 92} bezeichnet. FÖRSTER entwickelte in den späten 40er Jahren des letzten Jahrhunderts die Theorie des strahlungslosen Energietransfers.⁹³ Der Donor ist hierbei immer ein Fluoreszenzfarbstoff, der Akzeptor kann ebenfalls ein Fluoreszenzfarbstoff sein. Dies ist jedoch nicht notwendig. Der Donor D im angeregten Zustand kann unter bestimmten Voraussetzungen seine Energie strahlungslos über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (Coulomb-Nahfeld-Wechselwirkungen) auf den Akzeptor A im Grundzustand übertragen. Somit gelangt der Donor wieder in den Grundzustand und der Akzeptor wird angeregt (Gleichung 6). Dies basiert auf der Vorstellung des Fluoreszenz-Farbstoffes als oszillierendem Dipol, welcher mit einem anderen Dipol, der mit ähnlicher Frequenz oszilliert, Energie austauschen kann.



Der Akzeptor kann daraufhin seine Energie entweder durch Fluoreszenz oder durch nichtstrahlende Prozesse, wie z.B. Stöße mit umgebenden Lösungsmittelmolekülen abgeben. Donor und Akzeptor verhalten sich wie molekulare Antennen, wobei der Donor die Energie strahlungslos über eine im Vergleich zur Molekülgröße relativ große Entfernung (bis zu 10 nm) an den Akzeptor abgibt.⁹⁴ Dieser Energietransfer ist weitgehend unabhängig von Wechselwirkungen der Donor- und Akzeptor-Moleküle mit umgebenden Molekülen, z.B. des Lösungsmittels.⁹⁰ Weitere Vorteile sind die hohe Sensitivität, die einfache Vorhersage ob und in welchem Maße FRET stattfindet aus den spektroskopischen Daten der Farbstoffe, die Möglichkeit der Kombination mit anderen Methoden, wie z.B. der Mikroskopie und die hohe zeitliche Auflösung (der Energietransfer findet im Bereich von Nanosekunden statt, was viel schneller ist, als z.B. viele biologische Prozesse). Dadurch bieten sich vielfältige Möglichkeiten der Anwendung von FRET. Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, ist FRET sehr sensitiv auf den Abstand zwischen Donor und Akzeptor, daher wird diese Methode vor allem

3. Theorie der Messmethoden

verwendet, um Abstände im Nanometerbereich zu messen. FRET wird daher auch als „spektroskopisches Lineal“ bezeichnet. Anwendungen für FRET sind z.B. die Messung von End-zu-End-Abständen von Makromolekülen, die Untersuchung der Hybridisierung von DNA, die Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen Lipiden und Membranen, die Untersuchung des Faltens und Entfaltens von verschiedensten Proteinen sowie Fluoreszenz-Sensoren zur in situ-Untersuchung mikroskopischer Änderungen von z.B. Temperatur, Druck und Polarität.^{90, 91}

Die Geschwindigkeit des Energietransfers liegt oft im Bereich von Fluoreszenz-lebenszeiten oder ist höher, jedoch weitaus niedriger als die Schwingungsrelaxation.⁹⁵ Es gibt mehrere Faktoren, welche die Geschwindigkeit des Energietransfers beeinflussen. Die Transferrate k_T ist stark von dem Abstand zwischen Donor und Akzeptor abhängig, wie Gleichung 7 zeigt.

$$k_T = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \quad \text{Gl. 7}$$

τ_D ist die Lebensdauer der Donor-Fluoreszenz in Abwesenheit des Akzeptors, R_0 der FÖRSTER-Radius und r der Abstand zwischen Donor und Akzeptor. Ist die Transferrate viel größer als die Zerfallsrate der Donor-Fluoreszenz, so findet FRET effizient statt.

Als Förster-Radius wird der Abstand zwischen Donor und Akzeptor bezeichnet, bei dem 50% der Donor-Energie durch FRET übertragen werden. Typischerweise liegen FÖRSTER-Radien zwischen 1 und 7 nm.⁹²

Abbildung 18 zeigt die Energietransfereffizienz (der Anteil der angeregten Donor-Moleküle, der Energietransfer durchführt) in Abhängigkeit des Abstands r zwischen Donor und Akzeptor für einen FÖRSTER-Radius von 2.47 nm wie er bei dem für diese Arbeit verwendeten Donor-Akzeptor-Paar vorliegt.⁹⁶ Mit senkrechten Linien markiert sind der FÖRSTER-Radius R_0 (Mitte) und der halbe sowie der doppelte FÖRSTER-Radius (gepunktete Linien). Nur in dem durch die beiden gepunkteten Linien markierten Bereich ist eine Messung des Abstands zwischen Donor und Akzeptor sinnvoll.⁹⁰

Abbildung 18 entspricht nicht hundertprozentig der Realität. Bei sehr kleinen Abständen zwischen Donor und Akzeptor, welche zu direktem Kontakt, also Überlappung von Orbitalen führen, wird eine andere Art des Energietransfers bevorzugt. Dabei handelt es sich um den so genannten Dexter-Energietransfer.⁹⁷

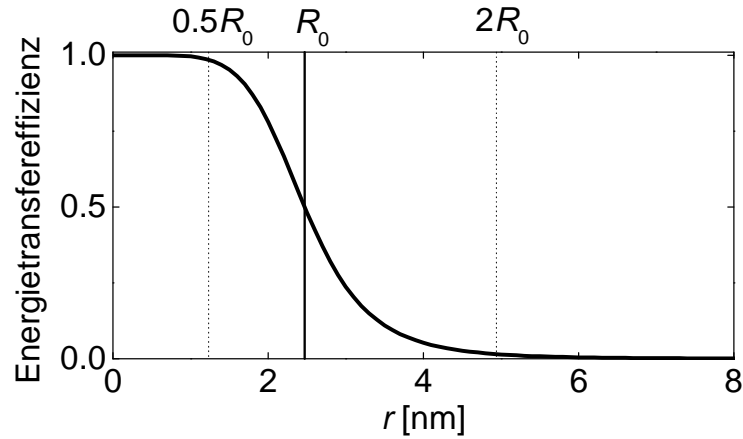


Abbildung 18. Energietransfereffizienz als Funktion des Abstands r zwischen Donor und Akzeptor. Vertikale Linien zeigen den halben FÖRSTER Radius (links, gepunktet), den FÖRSTER-Radius R_0 (Mitte) und den doppelten FÖRSTER-Radius (rechts, gepunktet).

Der FÖRSTER-Radius hängt von dem Orientierungsfaktor κ^2 , der Quantenausbeute des Donors Q_D , dem Brechungsindex des Lösungsmittels n und dem Überlappungsintegral von Donor-Emission und Akzeptor-Absorption $J(\lambda)$ ab. Der Zusammenhang ist in Gleichung 8 gezeigt, die Avogadrozahl N_A beträgt $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ und der Brechungsindex n wird für eine wässrige Lösung mit 1.4 angenommen.^{20, 90}

$$R_0^6 = \frac{9000(\ln 10)\kappa^2 Q_D J(\lambda)}{128\pi^5 N_A n} = 8.79 \cdot 10^{-5} \kappa^2 Q_D J(\lambda) \quad \text{Gl. 8}$$

Das Überlappungsintegral $J(\lambda)$ gibt den Spektralbereich an, in dem Donor-Emission und Akzeptor-Absorption überlappen. Diese Überlappung sollte möglichst groß sein, damit ein großer Förster-Radius und somit eine hohe Transferrate erreicht werden kann. Die Spektren von Donor-Fluoreszenz und Akzeptor-Absorption für das in dieser Arbeit verwendete Donor-Akzeptor-Paar sind in Abbildung 29 in Kapitel 4.2.1. dargestellt. Es gibt einen großen Überlappungsbereich für das verwendete Donor-Akzeptor-Paar.

Der Orientierungsfaktor κ^2 gibt an, wie die Dipolmomente von Donor und Akzeptor zueinander orientiert sind; er ist durch Gleichung 9 gegeben.

$$\kappa^2 = (\cos\theta_T - 3\cos\theta_D\cos\theta_A)^2 \quad \text{Gl. 9}$$

Abbildung 19 zeigt, wie die Winkel in Gleichung 9 definiert sind. Das Dipolmoment des Donors ist als roter Pfeil dargestellt, das des Akzeptors als grüner Pfeil. θ_T ist der Winkel zwischen den beiden Dipolen, θ_D der Winkel zwischen dem Dipol des Donors und dem Vektor, welcher die beiden Dipole im Abstand r miteinander verbindet und θ_A der

3. Theorie der Messmethoden

entsprechende Winkel für den Dipol des Akzeptors. κ^2 kann Werte zwischen 0 und 4 annehmen. Der Wert 0 wird erreicht, wenn alle Winkel 90° sind, der Wert 4 wenn alle 0° sind. Für freie Rotation von Donor und Akzeptor wird ein Wert des Orientierungsfaktors von $2/3$ angenommen. Sind Donor- und Akzeptor-Orientierungen zufällig verteilt und ändern sich während der Donor-Lebenszeit nicht, so sinkt der Wert für κ^2 auf 0.476.⁹⁰

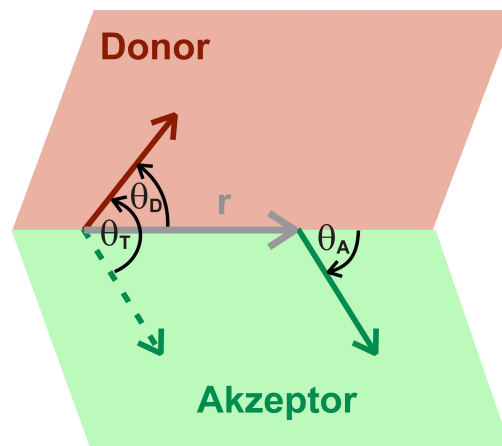


Abbildung 19. Veranschaulichung des Orientierungsfaktors κ^2 , nach LAKOWICZ.⁹⁰

FRET kann auf unterschiedliche Arten gemessen werden. Häufig wird die statische Fluoreszenzmessung angewendet. Meist wird die Fluoreszenz des Donors gemessen, welche durch FRET abnimmt. Dabei wird der Donor angeregt und die Detektionswellenlänge der Emission so gewählt, dass keine Überlappung mit eventueller Akzeptor-Fluoreszenz vorliegt. Eine andere Möglichkeit ist die Messung der Fluoreszenz eines fluoreszierenden Akzeptors. Die Anregungswellenlänge wird im Bereich der Donor-Anregung gewählt und der Anstieg der Akzeptor-Fluoreszenz durch FRET gemessen. Eine weitere Möglichkeit der FRET-Messung ist die zeitaufgelöste Fluoreszenzmessung. Diese Methode wurde auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Auf die Details dieser Messmethode wird in Kapitel 3.2. eingegangen.

Für einen Donor ohne Anwesenheit eines Akzeptors gilt ein monoexponentielles Zerfallsgesetz, wie in Gleichung 10 angegeben.

$$I_D(t) = I_D^0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \quad \text{Gl. 10}$$

$I_D(t)$ ist die Intensität der Donor-Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Zeit t , I_D^0 die Intensität der Donor-Fluoreszenz zum Zeitpunkt $t = 0$ und τ_D die bereits erwähnte Lebensdauer der Donor-Fluoreszenz. Befindet sich ein Akzeptor in der Nähe des angeregten Donors, so kann

3. Theorie der Messmethoden

FRET stattfinden, der Zerfall ist nicht mehr monoexponentiell und es gilt die FÖRSTER-Gleichung 11 für den Fluoreszenz-Zerfall.³⁶

$$I_D(t) = I_D^0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_D} - 2\gamma\sqrt{\frac{t}{\tau_D}}\right) \quad \text{Gl. 11}$$

Der Parameter 2γ ist hierbei ein Maß für die Akzeptor-Konzentration in der Nähe des Donors, es gilt Gleichung 12.

$$\gamma = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{c}{c_0} \quad \text{mit} \quad c_0 = \left(\frac{4}{3} \pi R_0^3 N_A\right)^{-1} \quad \text{Gl. 12}$$

c ist die molare Konzentration des Akzeptors in Umgebung des Donors.

Im Rahmen dieser Arbeit soll mit Hilfe von FRET der Prozess der Interdiffusion von Polymerketten untersucht werden. Es geht darum, zu quantifizieren, wann und wie stark sich Donor- und Akzeptor-Moleküle annähern. Hierfür wurde von der Arbeitsgruppe WINNIK Gleichung 13 entwickelt.^{36, 40, 41}

$$I_D(t) = I_D^0 \left(A_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_D} - 2\gamma\sqrt{\frac{t}{\tau_D}}\right) + (1 - A_2) \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \right) \quad \text{Gl. 13}$$

Dieser Gleichung liegt das Modell zu Grunde, dass es nur zwei Arten von Donor-Molekülen gibt, eine Art überträgt ihre gesamte Energie durch FRET an den Akzeptor (ausgedrückt durch A_2), die andere fluoresziert nur $(1-A_2)$. A_2 ist somit ein Maß für den Anteil an Donormolekülen, die FRET durchführen.

Abbildung 20 zeigt ein Beispiel für Fluoreszenzzerfallskurven eines Donors mit und ohne Anwesenheit eines Akzeptors. Genauer gesagt handelt es sich dabei um eine verfilmte Probe mit reinem Donor (schwarz) und eine Probe mit Donor und Akzeptor, welche verfilmt, in Tetrahydrofuran (THF) gelöst und anschließend wieder trocknen gelassen wurde (grau). Auf diese Vorgehensweise wird in Kapitel 4.2.2. näher eingegangen. Der Zeitpunkt 0 dieser Messung ist nicht $t = 0$, da der Anregungspuls erst nach etwa 10 ns kam. Aus diesem Grund ist zunächst eine Basislinie und anschließend ein Anstieg der Intensität auf I_D^0 zu sehen. Gleichung 10 beschreibt den (in halblogarithmischer Auftragung linearen) Verlauf der schwarzen Kurve, Gleichung 11 den der grauen Kurve, jeweils erst ab dem Maximum der Fluoreszenzintensität.

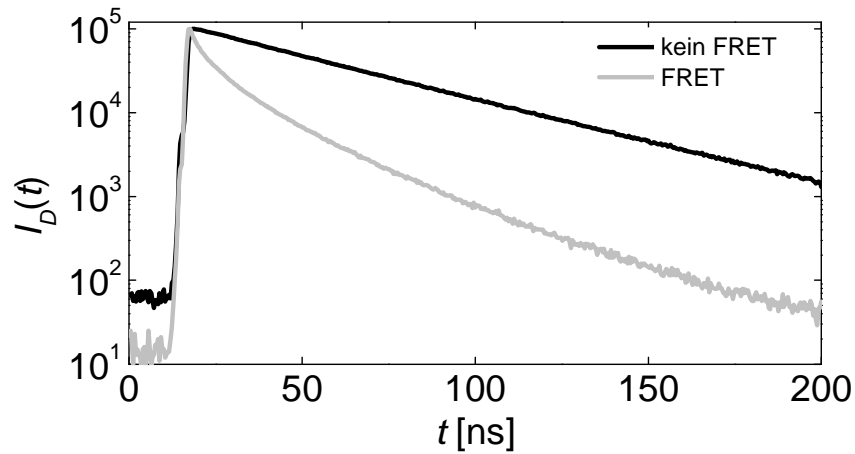


Abbildung 20. Fluoreszenzzerfallskurven für eine Probe mit reinem Donor (schwarz) und eine Probe mit Donor und Akzeptor (grau), die Fluoreszenzintensität $I_D(t)$ ist logarithmisch aufgetragen.

Wie in Abbildung 20 zu sehen ist, erfährt die Fluoreszenzzerfallskurve durch FRET eine Krümmung. Die Krümmung wird durch eine Verteilung von Abständen zwischen Donor und Akzeptor noch verstärkt. Aus der Krümmung kann für bestimmte Experimente auch die Verteilung von Donor-Akzeptor-Abständen berechnet werden. FRET führt neben der Krümmung zu einer Verkürzung der Lebenszeit, was in der grauen Kurve in Abbildung 20 ebenfalls zu erkennen ist.

3.2. ZEITKORRELIERTE EINZELPHOTONENZÄHLUNG

Bei der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung (engl.: time-correlated single photon counting, TCSPC) handelt es sich um eine Messmethode zur zeitaufgelösten Aufnahme von Lichtintensitäten auf sehr kleinen Zeitskalen bis hin zu Pikosekunden.⁹⁸ Es werden Histogramme der Zahl an Photonen über der Zeit, wie die in Abbildung 20 gezeigten Fluoreszenzzerfallskurven erhalten. Angewandt wird diese Methode vor allem zur zeitaufgelösten Messung von Fluoreszenz, darauf aufbauend zur Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern, z.B. in der Fluoreszenz-Lebensdauer-Mikroskopie (engl.: fluorescence lifetime imaging microscopy, FLIM). Eine weitere Anwendung ist die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Quantifizierung von FRET. Vorteile dieser Technik sind die hohe Sensitivität, die hohe zeitliche Auflösung, die Unabhängigkeit von Intensitätsfluktuationen und Bleichprozessen, die einfache Visualisierung der Fluoreszenzzerfälle und ein exzellentes Signal-Rausch-Verhältnis.⁹⁹ Als Nachteil kann in einzelnen Experimenten die relativ lange Messzeit angesehen werden, auf deren Ursache später eingegangen wird. Die Messzeit kann jedoch mit hochwertigen Detektoren inzwischen erheblich reduziert werden, so dass auch schnelle Prozesse untersucht werden können.¹⁰⁰

Bei der TCSPC wird die Probe mit einem sehr kurzen Lichtpuls angeregt. Dieser muss weitaus kürzer sein, als die Lebensdauer des untersuchten Farbstoffes. Meist wird ein gepulster Laser verwendet oder, wie in diesem Fall, der Puls einer Leuchtdiode (engl.: light emitting diode, LED), welche UV-Licht aussendet. Es wird dann die Zeit gemessen, bis ein Photon aus der Probe emittiert wird und das Histogramm der Anzahl der Photonen über dieser Zeitspanne ermittelt.¹⁰¹ Abbildung 21 zeigt dieses Messprinzip, die Anregung des Farbstoffs mit dem Laserpuls gibt ein Startsignal an die Messelektronik. Das emittierte Fluoreszenzphoton sendet ein Stoppsignal.

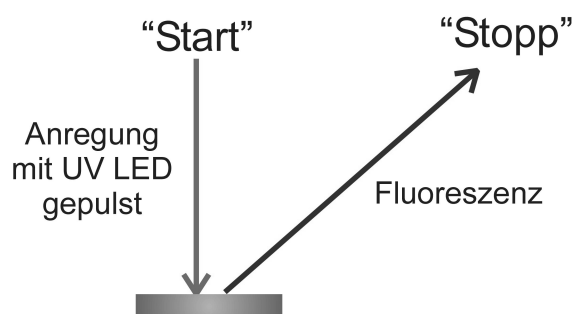


Abbildung 21. Messprinzip der TCSPC.

3. Theorie der Messmethoden

Es werden viele solcher Zyklen gemessen, bis ein Histogramm erhalten wird. Um eine hohe Genauigkeit und eine glatte Kurve zu erreichen, ist es nötig, sehr viele Photonen zu zählen. Dies kann zeitaufwändig sein. Die Ursache hierfür ist, dass gesichert werden muss, dass zwischen zwei Lichtpulsen nur ein Photon detektiert wird. Hierfür muss die Intensität der Lichtquelle herunter geregelt werden. Würden mehrere Photonen zwischen zwei Laserpulsen emittiert, so würde aufgrund der Totzeit der Messelektronik (mindestens einige Nanosekunden) nur das erste gezählt und somit in dem Histogramm die frühen Photonen überbewertet werden. Die Reduzierung der Intensität, dass Mehrfachphotonen weitestgehend vermieden werden, führt dazu, dass in vielen Intervallen gar kein Photon detektiert wird. Um nicht jedes Mal die Messelektronik zu starten, obwohl kein Photon detektiert wird, werden oft (und auch im Rahmen dieser Arbeit) Start- und Stopp-Signal vertauscht.¹⁰⁰ Das Start-Signal wird dann von dem Photon gegeben und das Stopp-Signal von dem darauf folgenden Lichtpuls. Dies stellt kein Problem dar, solange sichergestellt ist, dass die Frequenz der Anregungspulse sehr stabil ist, wovon ausgegangen werden kann. Das Vertauschen von Start- und Stopp-Signal führt zu einer Invertierung der Zerfallskurve (Abbildung 20 wäre dann gespiegelt, so dass rechts die höchste Intensität ist), welche bei der Auswertung wieder rückgängig gemacht wird.

3.3. POLARISATIONSMIKROSKOPIE

Die Polarisationsmikroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit genutzt, um die Doppelbrechung der Proben zu untersuchen. Doppelbrechung bezeichnet den Effekt, dass optisch anisotrope Materialien (oft Kristalle) unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten des Lichts für unterschiedliche Polarisations Ebenen aufweisen.¹⁰² Bei uniaxialer Doppelbrechung lassen sich ein ordentlicher Strahl, dessen Brechungsindex unabhängig von der Ausbreitungsrichtung ist und ein außerordentlicher Strahl, bei dem der Brechungsindex von der Ausbreitungsrichtung abhängt, unterscheiden.¹⁰³ Die Polarisationsmikroskopie nutzt aus, dass ordentlicher und außerordentlicher Strahl senkrecht zueinander polarisiert sind. Abbildung 22 zeigt das Grundprinzip eines Polarisationsmikroskops ohne eine Probe. Das Licht wird zunächst durch einen Polarisator linear polarisiert und geht durch die Probe. Auf der anderen Seite der Probe befindet sich ein zweiter Polarisator, welcher um 90° gegenüber dem ersten Polarisator gedreht ist. Einer der beiden Polarisatoren wird oft auch Analysator genannt.

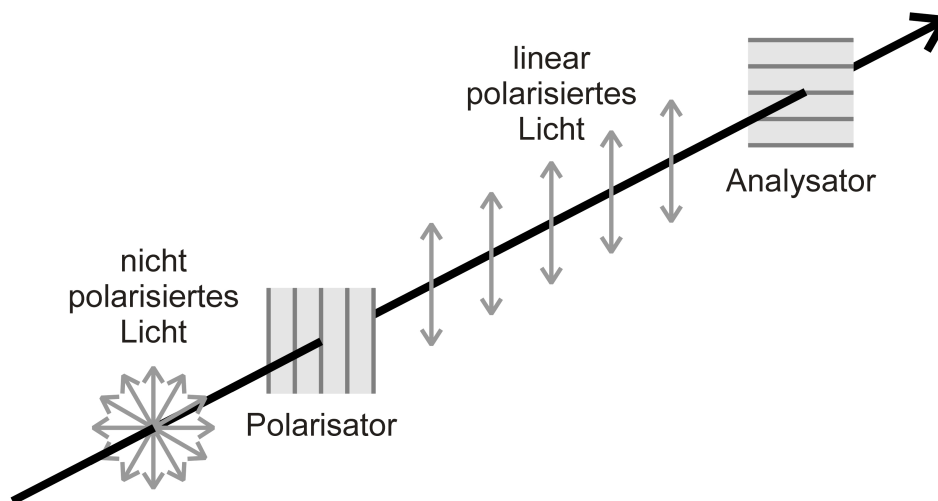


Abbildung 22. Schematische Darstellung des Grundprinzips eines Polarisationsmikroskops, graue Doppelpfeile zeigen die Richtung des E-Feldes des Lichtes an.

Ist die Probe optisch isotrop oder keine Probe vorhanden, so dringt kein Licht durch den zweiten Polarisator und das sich ergebende Bild bleibt dunkel. Eine aus der Anisotropie einer Probe resultierende Doppelbrechung führt bei Überlagerung der beiden austretenden Strahlen zu elliptischer Polarisation. Elliptische Polarisation bedeutet, dass die Richtung des E-Feldes sich zeitlich ändert, wohingegen sie bei linear polarisiertem Licht immer gleich bleibt. Die Auslenkung aus der Ruhelage beschreibt eine Ellipse, wie in Abbildung 23 dargestellt. Die

3. Theorie der Messmethoden

elliptische Polarisation führt dazu, dass ein Anteil des Lichts den zweiten Polarisator passieren kann und somit erscheinen Bereiche der Probe hell.

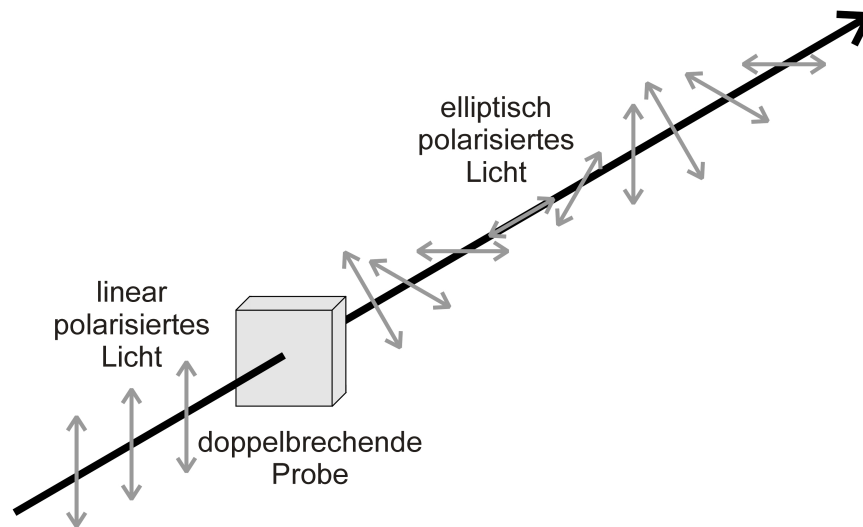


Abbildung 23. Schematische Darstellung der Entstehung von elliptisch polarisiertem aus linear polarisiertem Licht durch eine doppelbrechende Probe.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Spannungsdoppelbrechung mit der Polarisationsmikroskopie untersucht. Spannungsdoppelbrechung ist das Ergebnis einer aus Spannungen im Material resultierenden Anisotropie einer Probe. Sie ist unter anderem an der Trocknungsfrent von trocknenden Latex-Filmen zu beobachten. Mehr zu diesem Thema kann der Diplomarbeit von KÖNIG entnommen werden.¹⁰⁴

3.4. KONFOKALE MIKROSKOPIE

Die konfokale Mikroskopie ist eine Methode, mit welcher im Gegensatz zu anderen Methoden auch dicke Proben in sehr hoher Auflösung betrachtet werden können.¹⁰⁵ Meist enthalten die mit der konfokalen Mikroskopie untersuchten Proben einen Fluoreszenzfarbstoff. Im Rahmen dieser Arbeit wurde sie dafür eingesetzt, Mikrorisse mit Fischgrätenmorphologie einer nicht fluoreszierenden Probe genau zu betrachten, mehr dazu in Kapitel 5.2.1. Das Prinzip der konfokalen Mikroskopie ist in Abbildung 24 dargestellt. Laserlicht (in Abbildung 24 grün) wird über einen teildurchlässigen Spiegel auf die Probe gelenkt und auf einen kleinen Bereich fokussiert. Das von der Probe ausgehende Licht (in Abbildung 24 rot) passiert den teildurchlässigen Spiegel, wird auf eine Lochblende fokussiert und trifft auf den Detektor. Die Lochblende stellt sicher, dass nur Licht aus einer sehr schmalen (der konfokalen) Ebene den Detektor erreicht. Mit diesem Aufbau sind Detektionsvolumina von weniger als einem Femtoliter möglich.¹⁰⁶ Die Probe wird mit Hilfe eines Scanners abgerastert und so können sowohl 2D- (in der Substratebene und senkrecht dazu) als auch 3D-Bilder erstellt werden. Letztere werden aus Stapeln von 2D-Bildern erhalten.

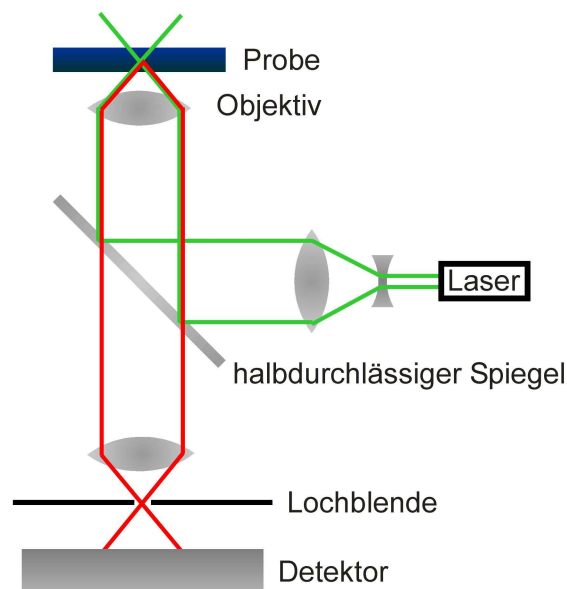


Abbildung 24. Schema des Aufbaus eines konfokalen Mikroskops.

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

4. TEIL I: DYNAMIK DES TROCKNUNGSPROZESSES

4.1. EXPERIMENTELLER AUFBAU

Um die Dynamik des Trocknungsprozesses zu untersuchen, sollen Interdiffusion und Deformation zeitgleich an demselben Ort im Film gemessen werden. Die Interdiffusion wird mit FRET quantifiziert und die Streuung des einfallenden Lichtes wird als Maß für die Deformation der Partikel verwendet. Um beide Informationen zum selben Zeitpunkt des Trocknungsprozesses zu erhalten, ist es erforderlich, Streuung und Fluoreszenz nicht nur zeitgleich sondern auch exakt am selben Ort zu messen, da der Film, wie in Kapitel 2.2.3. erläutert, von außen nach innen trocknet. Erreicht wird dies mit dem in Abbildung 25 gezeigten Aufbau. Die Probe befindet sich in einer Kammer, auf deren Bedeutung später genauer eingegangen wird. Eine gepulste UV LED mit einer Repetitionsrate von 2 MHz bestrahlt einen Fleck von etwa 2 mm Durchmesser mit Licht der Wellenlänge 283 nm. Ein Lichtleiter sammelt das von diesem beleuchteten Teil der Probe ausgehende Fluoreszenz- und Streulicht. Anschließend wird der Lichtstrahl durch ein Quarzglas geleitet, wobei ein Teil des Lichtes reflektiert und somit der Strahl in zwei aufgeteilt wird. Der Großteil des Strahls geht durch das Quarzglas, welches als Strahlteiler fungiert, hindurch. Durch einen Farbfilter (Kantenfilter) wird nur das Fluoreszenzlicht auf einen Photomultiplier (photomultiplier tube, PMT) geleitet und detektiert. Der reflektierte Anteil wird ebenfalls durch einen Farbfilter (Interferenzfilter) geleitet und anschließend das Streulicht detektiert.

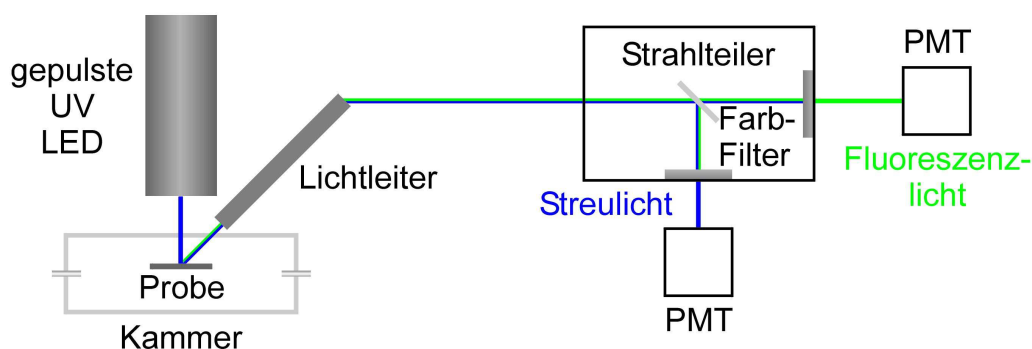


Abbildung 25. Aufbau der Messapparatur zur gleichzeitigen Messung von Streulicht (blau) und Fluoreszenzlicht (grün) an demselben Ort in der Probe.

Der Filter, welcher vor den Detektor für das Fluoreszenzlicht eingebracht wird, muss so gewählt werden, dass er für das Lampenlicht gar nicht und für das Fluoreszenzlicht sehr gut durchlässig ist. Da der Akzeptor nicht fluoresziert, ist es ausreichend, hier einen Kantenfilter

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

einzusetzen, welcher Licht oberhalb einer bestimmten Wellenlänge hindurch lässt. Der Filter vor dem Detektor des Streulichts hingegen sollte nur Licht der Wellenlänge der Lampe durchlassen. Daher wird an dieser Stelle ein Interferenzfilter gewählt. Abbildung 26 zeigt UV/Vis-Spektren der gewählten Filter. Der Kantenfilter lässt Licht oberhalb von 361 nm hindurch. Das bedeutet, dass bei 361 nm 10% Transmission überschritten werden. Wie in Abbildung 29 gezeigt wird, beginnt die Fluoreszenzemission des Donors im gleichen Bereich (~ 350 nm). Der Interferenzfilter erreicht das Maximum der Transmission bei 289 nm. Er lässt nicht mehr als 10% des einfallenden Lichts hindurch. Das ist für die Messungen ausreichend.

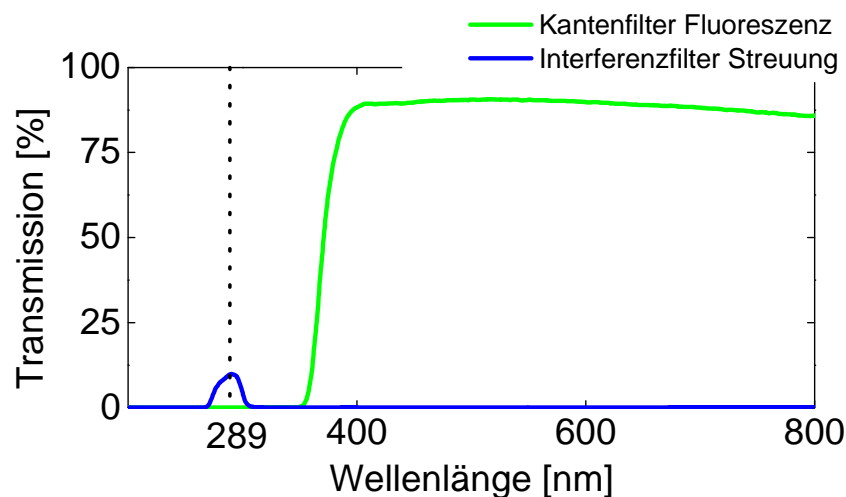


Abbildung 26. UV/Vis-Spektren der verwendeten Filter, die Wellenlänge der Lampe (289 nm) ist mit einer vertikalen gepunkteten Linie markiert.

Die Messung der Fluoreszenzdaten braucht im Vergleich zum Fortschreiten des Trocknungsprozesses relativ viel Zeit. Die Konsequenz daraus ist, dass der Filmbildungsprozess etwas verlangsamt werden muss, um gut auswertbare Daten zu erhalten. Wie bereits in Kapitel 2.2. erwähnt, wird die Trocknungsgeschwindigkeit stark von Temperatur und Luftfeuchtigkeit beeinflusst. Da die Temperatur auch starken Einfluss auf das Polymer ausübt, wurde hier die Luftfeuchtigkeit erhöht, um die Trocknungsgeschwindigkeit herabzusetzen. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur, d.h. 19-23 °C, in Einzelfällen bis zu 27 °C, durchgeführt. Um die Luftfeuchtigkeit zu erhöhen, wurde der in Anhang 9.4. beschriebene Aufbau verwendet. Für die Messungen erwies sich eine Luftfeuchtigkeit zwischen 65 und 75% r.H. als günstig.

4.2. EXPERIMENTELLE METHODEN UND SUBSTANZEN

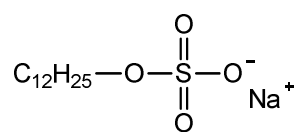
4.2.1. SYNTHESE DER POLYMERDISPERSIONEN

Die Dispersionen wurden mit der in Kapitel 2.1.1. beschriebenen Miniemulsionspolymerisation hergestellt. Als Monomere wurden Methylmethacrylat (MMA), *n*-Butylacrylat (BA) und Acrylsäure (engl.: acrylic acid, AA) eingesetzt. MMA und AA bilden jeweils ein hartes Polymer, die Glasstemperatur von PMMA liegt bei 105 °C, die von PAA bei 106 °C.³⁵ PBA hingegen ist ein weiches Polymer mit einer Glasstemperatur von -54 °C.³⁵ Über das Verhältnis MMA/BA/AA kann folglich die Glasstemperatur des resultierenden Terpolymers bzw. die Mindestfilmbildungstemperatur der Dispersion eingestellt werden. Messungen der Glasstemperatur der Proben mit Differentialkalorimetrie führten zu keinem Ergebnis, da der Schmelzpeak des Tensids den Glasübergang überlagerte. Daher musste auf Berechnungen zurückgegriffen werden. Mit der FOX-Gleichung 14 kann die Glasstemperatur des Terpolymers aus MMA, BA und AA berechnet werden.⁵⁷

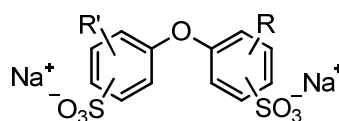
$$\frac{1}{T_g} = w_{\text{MMA}} \frac{1}{T_{g,\text{MMA}}} + w_{\text{BA}} \frac{1}{T_{g,\text{BA}}} + w_{\text{AA}} \frac{1}{T_{g,\text{AA}}} \quad \text{Gl. 14}$$

T_g ist die Glasstemperatur des Terpolymers, w_{MMA} der Gewichtsanteil von MMA, $T_{g,\text{MMA}}$ die Glasstemperatur von PMMA, w_{BA} der Gewichtsanteil von BA, $T_{g,\text{BA}}$ die Glasstemperatur von PBA, w_{AA} der Gewichtsanteil von AA und $T_{g,\text{AA}}$ die Glasstemperatur von PAA.

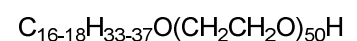
Als Hydrophob wurde Hexadecan (HD) eingesetzt und als Initiator Azo-*bis*-isobutyronitril (AIBN). Das Tensid war in den meisten Fällen Natriumdodecylsulfat (engl.: sodium dodecyl sulfate, SDS), es wurden jedoch auch Dispersionen mit Dowfax 2A1 und Lutensol AT50 hergestellt. Abbildung 27 zeigt die Strukturformeln der drei verwendeten Tenside. SDS ist ein anionisches Tensid mit einer negativen Ladung, Dowfax 2A1 besitzt zwei negative Ladungen und zwei hydrophobe Schwanzgruppen, Lutensol AT50 ist ein nichtionisches Tensid mit einer hydrophilen Kette aus 50 Ethylenglykol-Einheiten und einer Alkylkette aus 16 bis 18 Kohlenstoffatomen.



Natriumdodecylsulfat
SDS



Dowfax 2A1



Lutensol AT50

Abbildung 27. Strukturformeln der drei verwendeten Tenside.

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

Als Donor-Akzeptor-Paar wurde 9-Phenanthrylmethylmethacrylat (Phe-MMA) und 1-(4-Nitrophenyl)-2-pyrrolidinmethylacrylat (NPP-A) eingesetzt. Abbildung 28 zeigt die Strukturformeln der beiden Farbstoffe. Beide besitzen polymerisierbare Acrylat-Gruppen und werden somit in die Polymerketten eingebaut. Dies stellt sicher, dass sie die Bewegung der Ketten reflektieren.

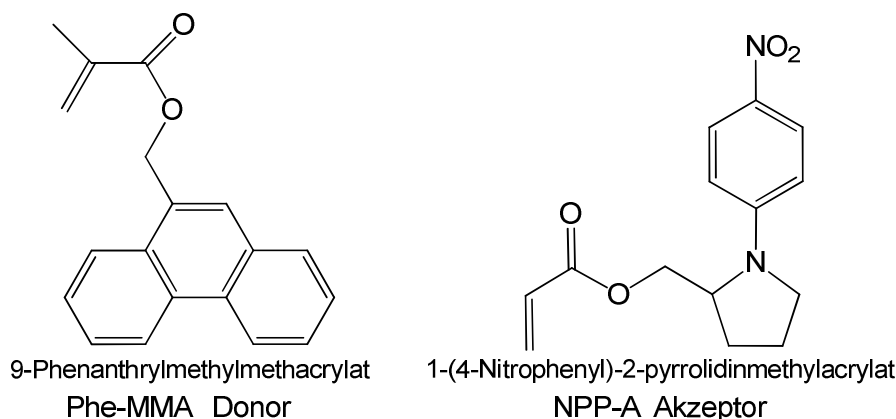


Abbildung 28. Strukturformeln von Donor und Akzeptor für die Untersuchungen mit FRET.

Damit FRET zwischen Donor und Akzeptor stattfinden kann, ist es wichtig, dass der Akzeptor in dem Wellenlängenbereich stark absorbiert, in welchem der Donor sein Fluoreszenzlicht emittiert. Für die Messung der Fluoreszenzspektren wurden einige Tropfen der Dispersionen getrocknet und der resultierende Film in THF gelöst. Abbildung 29 zeigt die Spektren von zwei ausgewählten Dispersionen. In schwarz dargestellt sind die Fluoreszenzspektren der mit Phe-MMA (Donor) markierten Dispersion, wobei die schmale Linie die Fluoreszenz-Anregung und die dicke Linie die Emission zeigt. In grau dargestellt ist das UV/Vis-Spektrum der entsprechenden mit NPP-A (Akzeptor) markierten Dispersion. Die Emission der Donor-markierten Probe überlappt in einem breiten Bereich mit der Absorption der Akzeptor-markierten Probe.

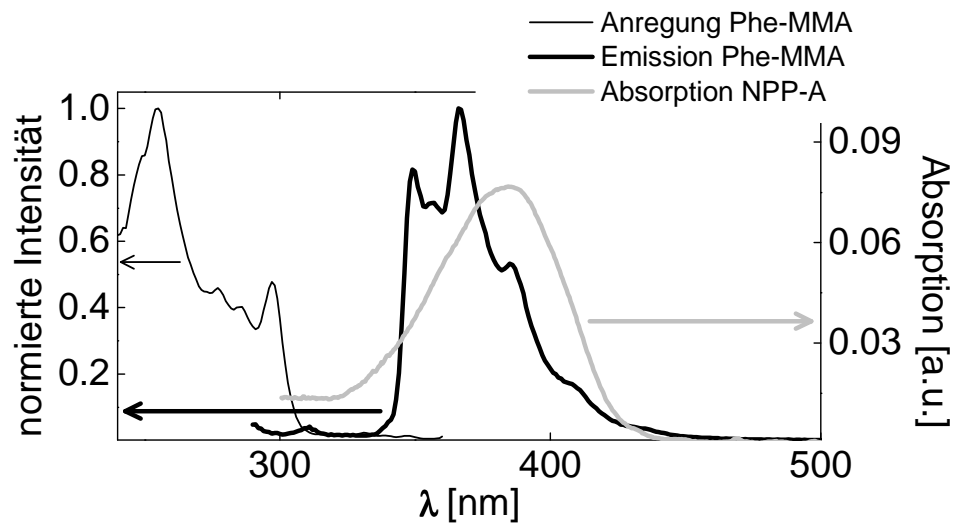


Abbildung 29. Fluoreszenzspektren einer Phe-MMA-markierten Probe, dünne schwarze Linie: Anregung, dicke schwarze Linie: Emission, sowie UV/Vis-Absorptionsspektrum einer NPP-A-markierten Probe (graue Linie, rechte Ordinate), jeweils in THF gemessen.

Tabelle 1 zeigt die Standardrezeptur der verwendeten Polymer-Dispersionen. Alle Angaben in % sind Massenanteile bezogen auf die Gesamtmonomermasse (MMA, BA, AA und Phe-MMA bzw. NPP-A). Eine nach dieser Rezeptur hergestellte Dispersion hat eine berechnete Glas temperatur von $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$. Für die Untersuchung der Dynamik des Trocknungsprozesses wurde das MMA/BA-Verhältnis, das Tensid und die Menge des Tensids (für SDS) variiert. Soweit nicht anders erwähnt, sind die Mengen so gewählt, wie in Tabelle 1 angegeben. Der Feststoffgehalt war immer ein Massenanteil von etwa 25%.

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

Tabelle 1. Standard-Rezeptur der Polymer-Dispersionen, der Massenanteil in % bezieht sich auf die Gesamtmonomermasse (MMA, BA, AA, Phe-MMA/NPP-A).

	Substanz	Masse in g	Massenanteil in %
Monomer-Phase	MMA	0.5	39
	BA	0.75	58.5
	AA	0.019	1.5
	HD	0.05	3.9
	Phe-MMA / NPP-A	0.021 / 0.013	1.6 / 1
	AIBN	0.019	1.5
wässrige Phase	SDS	0.025	2
	H ₂ O	5	390

Zunächst wurde die wässrige Phase eingewogen und gerührt, bis sich das Tensid vollständig löste. Die Monomer-Phase wurde separat eingewogen. Anschließend wurden beide Phasen vereinigt und im Eisbad für etwa 15 Minuten gerührt. Es folgte eine Ultraschallbehandlung mit dem Branson Sonifier 450 (Mikrospitze Ø 6.5 mm, Output 7, 70% Duty Cycle) für 2 Minuten. Die Polymerisation erfolgte anschließend bei 70 °C für etwa 20 Stunden im Heizblock. Von allen Dispersionen wurde mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) der mittlere hydrodynamische Partikelradius bestimmt. Teilweise wurde zusätzlich der Feststoffgehalt gravimetrisch bestimmt.

4.2.2. VORBEREITUNG DER FILME

Die Filme wurden auf Objektträgern gebildet und untersucht. Um die Filmdicke abschätzen zu können, wurde eine Fläche von 1.5 cm × 1.5 cm mit Klebeband abgeklebt. Der Rand des Klebebands bildete eine ausreichende Barriere, sodass die Dispersion sich nur im von Klebeband umrahmten Bereich befand. Die Barriere des Klebebands ist allerdings nicht sehr hoch, somit trocknen die Filme weiterhin von außen nach innen, wie sie es ohne Klebeband tun. Dieses Abkleben bot weiterhin den Vorteil, dass immer an ca. der gleichen Stelle im Film gemessen werden konnte, diese befand sich etwa auf halben Weg zwischen Rand und

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

Mitte des Films. Jeweils 30 μL der Donor- und der Akzeptor-markierten Dispersion wurden mit einer Eppendorf-Pipette in den abgeklebten Bereich gegeben, gut durchmischt und gleichmäßig in diesem verteilt. Die nasse Schichtdicke betrug immer ca. 270 μm , die trockene ca. 70 μm .

Um die Fluoreszenzlebensdauer τ_D zu bestimmen, wurde für jede Zusammensetzung ein Film aus reiner Donor-markierter Dispersion hergestellt. Zur Bestimmung der normierten Akzeptorkonzentration γ wurde jeweils ein Film aus einer 1:1-Mischung (bezogen auf die Volumina) aus Donor- und Akzeptor-markierter Dispersion hergestellt, nach der Trocknung in wenig THF gelöst, gut durchmischt und wieder trocknen gelassen. Der resultierende Film wird später als „THF-Film“ bezeichnet. THF ist ein gutes Lösungsmittel für die verwendeten Polymere. Somit wird die maximal mögliche Durchmischung der Donor- und Akzeptor-markierten Polymerketten und dadurch die maximal mögliche FRET-Effizienz für das jeweilige System erreicht. Diese Bestimmungen wurden für jedes Dispersions-Paar einmal durchgeführt.

4.2.3. MESSUNGEN VON FRET UND STREULICHT

Für die simultanen Messungen von zeitaufgelöster Fluoreszenz und Streulicht am selben Ort im Film wurde der in Kapitel 4.1. beschriebene Aufbau verwendet. Zur Messung der zeitaufgelösten Fluoreszenz wurde die in Kapitel 3.2. beschriebene TCSPC genutzt. Es wurden Fluoreszenz-Histogramme erhalten, wie in Abbildung 20 gezeigt. Ein Histogramm wurde für 30 s aufgenommen. Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden das Start- und das Stopp-Signal vertauscht. Der Grund dafür und die Folgen daraus wurden bereits in Kapitel 3.2. erläutert. Mehr über den genauen Aufbau der Messelektronik kann der Diplomarbeit von KUSSMAUL entnommen werden.¹⁰⁷

Mit dem ursprünglichen Aufbau wurden Fluoreszenz-Histogramme in einem Zeitfenster von 500 ns aufgenommen. Die Streuung wurde in einer simultanen Messung von Histogrammen in einem zweiten Kanal aufgezeichnet. Die anschließende Auswertung geschah mit dem in Anhang 9.5. erläuterten Excel-Programm. Für weitere Experimente wurde der Aufbau leicht verändert. Es wurden Histogramme über 200 ns aufgenommen. Vor den Fluoreszenz-Photomultiplier wurde eine automatisch regelbare Blende geschaltet, die dafür sorgte, dass während der gesamten Messdauer die gleiche maximale Photonenzahl gemessen wurde. Das

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

Streulicht wurde nun quantifiziert, indem die gezählten Photonen im Streulichtkanal im Abstand von 30 s ausgelesen wurden.

Vor jeder Messung musste das Histogramm der Lampenintensität aufgenommen werden. Dies ist für die Auswertung nötig, da es von dem Fluoreszenz-Histogramm abgezogen werden muss. Dafür wird statt eines Kantenfilters ein Gitter eingesetzt, welches die Intensität abschwächt, jedoch alle Wellenlängen des Lampenlichts passieren lässt. Die Probe wird durch ein Stück weißes Filterpapier ersetzt, welches das Licht streut, jedoch nicht fluoresziert. Jede Messung wird drei Mal an derselben Probe unter den gleichen Bedingungen durchgeführt und die erhaltenen Werte gemittelt (vgl. Kapitel 4.2.5.).

4.2.4. AUSWERTUNG DER FLUORESZENZ-HISTOGRAMME

Das Programm zur Anpassung der Fluoreszenz-Histogramme ist in Anhang 9.5. beschrieben. Bevor die Anpassung der während der Filmtrocknung gemessenen Histogramme erfolgen kann, müssen, wie in Kapitel 4.2.2. erwähnt, zunächst die Fluoreszenz-Lebensdauer und der Parameter γ bestimmt werden. Zur Bestimmung der Fluoreszenz-Lebensdauer wurde ein reiner Donor-markierter Film gebildet und vermessen. Das erhaltene Histogramm wurde mit Gleichung 10 angepasst und daraus die Fluoreszenzlebensdauer berechnet. Anpassung des Histogramms, welches von dem „THF-Film“ erhalten wurde, mit Gleichung 11 und Einsetzen der zuvor bestimmten Fluoreszenz-Lebensdauer, ergibt den Parameter γ . Um eine genaue Anpassung der während der Trocknung gemessenen Histogramme zu ermöglichen, muss die in Kapitel 3.1. vorgestellte Gleichung 13 modifiziert werden. Es kommt ein weiterer exponentieller Zerfall mit dem Koeffizienten A_4 und einer sehr kurzen Lebenszeit τ_4 im Bereich von 6–10 ns hinzu, wie in Gleichung 15 gezeigt. Dies ist vermutlich auf einen Fehler der Diode bzw. des Filters vor dieser oder der Messelektronik zurückzuführen.

$$I_D(t) = I_D^0 \left(A_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_D} - 2\gamma\sqrt{\frac{t}{\tau_D}}\right) + (1 - A_2) \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \right) + A_4 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_4}\right) \quad \text{Gl. 15}$$

Die Anpassung mit Gleichung 15 hat Schwächen. Wie bereits in Kapitel 3.1. erwähnt, beruht diese Gleichung auf einem Modell. Es wird dabei angenommen, dass ein Teil der Donor-Moleküle ausschließlich fluoresziert und der andere Teil seine Energie komplett auf einen Akzeptor überträgt. A_2 quantifiziert den FRET-Anteil. In der Realität ist es jedoch so, dass dasselbe Donor-Molekül zu einem Zeitpunkt fluoreszieren und nach erneuter Anregung FRET durchführen kann. Die Position der Akzeptor-Moleküle ändert sich mit der Zeit, was

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

zu einer Verteilung von γ führt, wohingegen in diesem Modell ein fester Wert für γ angenommen wird. Weiterhin kann sich während der Trocknung, bedingt durch die veränderte Umgebung, auch die Fluoreszenzlebensdauer des Donors ändern, was im Zweifelsfall ebenfalls über A_2 angepasst wird. Aus diesen Gründen wurde neben der oben erwähnten Anpassung auch eine statistische Auswertung durchgeführt, welche modellfrei die Krümmung der Kurve analysiert. Diese Auswertung basiert auf der Momentenmethode. Gleichung 16 zeigt das nullte (a_0), erste (a_1) und zweite Moment (a_2) des zeitabhängigen Intensitätsverlaufs.

$$a_0 = \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} I_D(t) dt, \quad a_1 = \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} t I_D(t) dt, \quad a_2 = \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} t^2 I_D(t) dt \quad \text{Gl. 16}$$

Die Integrationsgrenzen t_{\min} und t_{\max} sollten im Idealfall Null und Unendlich betragen. Dies ist bei den Messungen jedoch nicht möglich, t_{\min} liegt 8 ns nach dem Maximum der Fluoreszenz, t_{\max} ist der letzte aufgenommene Wert. An diesem ist die Fluoreszenz noch nicht ganz abgeklungen, allerdings wäre bei längerer Messung, beispielsweise bis 500 statt 200 ns wie zuvor, auch kein Abklingen der Fluoreszenz bis auf Null Photonen zu beobachten, da es Hintergrundphotonen gibt. Es gibt folglich drei Probleme bei der Anwendung der Momentenmethode auf diese Messkurven: Die beiden Integrationsgrenzen und die Hintergrundphotonen. Mit Hilfe der Momente wird dann der „Nichtexponentialitäts-Parameter“ P_{NE} definiert (Gleichung 17).

$$P_{\text{NE}} = \frac{a_2/a_0}{\left(a_1/a_0\right)^2} = \frac{\langle t^2 \rangle}{\langle t \rangle^2} \quad \text{Gl. 17}$$

In dem zweiten Moment steht die Zeit zum Quadrat, in dem ersten die Zeit. Da das erste Moment bei der Berechnung von P_{NE} quadriert wird, kann man schreiben, dass der Zähler Mittelwerte einer quadrierten Zeit darstellt und im Nenner Mittelwerte einer Zeit quadriert werden. P_{NE} ist folglich eine dimensionslose Größe und hängt nicht von der Zeit ab. Bei einer monoexponentiellen Funktion und Integrationsgrenzen von Null bis Unendlich nimmt P_{NE} den Wert 2 an. Mit steigender Nicht-Exponentialität, d.h. bei steigender negativer Krümmung der Kurve, wie es bei FRET der Fall ist, steigt auch P_{NE} . Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit liegt P_{NE} aufgrund der oben beschriebenen nicht idealen Integrationsgrenzen immer unterhalb von 2. Es ist jedoch weiterhin gesichert, dass P_{NE} mit steigender negativer Krümmung der Kurve ansteigt, daher stellt dies kein Problem dar. Mehr zu dieser Auswertemethode kann in der Literatur nachgelesen werden.¹⁰⁸

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

Neben den oben erwähnten Vorteilen einer modellfreien Auswertung gibt es allerdings auch Nachteile. Schwankungen in der Intensität werden durch eine Anpassung eliminiert, bei dieser statistischen Auswertung werden sie mit einbezogen. Weiterhin kann die erwähnte zusätzliche Exponentialfunktion mit der sehr kurzen Lebenszeit in diesem Fall nicht mit angepasst werden. Sie beeinflusst somit die P_{NE} -Werte und führt dabei zu leichten Verfälschungen der Ergebnisse. Allerdings sollte der letztgenannte Effekt aufgrund der unteren Integrationsgrenze von 8 ns nicht zu groß und bei allen Messungen ähnlich sein, sodass eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse untereinander gewährleistet bleibt.

4.2.5. AUSWERTUNG DER ZEITVERLÄUFE

Nach der Anpassung bzw. der statistischen Auswertung der Diagramme werden die FRET-Intensität (A_2 bzw. P_{NE}) und die Streuintensität in Abhängigkeit von der Trocknungszeit erhalten. Abbildung 30 zeigt ein Beispiel der zeitlichen Verläufe für eine Probe nach der Standardrezeptur (vgl. Kapitel 4.2.1.). Es ergeben sich sowohl für die FRET-Parameter als auch für die Streuintensität Stufen, welche den Anstieg an FRET bzw. den Abfall der Streuung darstellen. Um aus diesen zeitlichen Verläufen charakteristische Zeiten zu extrahieren, werden die Kurven für die FRET-Intensitäten mit Gleichung 18 angepasst.

$$\begin{aligned} P_{NE}(t) &= P_{NE,ini} + \Delta P_{NE} \frac{1}{2} \left(\tanh \left(\frac{t - t_{FRET,P}}{w_P} \right) + 1 \right) \\ A_2(t) &= A_{2,ini} + \Delta A_2 \frac{1}{2} \left(\tanh \left(\frac{t - t_{FRET,A}}{w_A} \right) + 1 \right) \end{aligned} \quad \text{Gl. 18}$$

$P_{NE,ini}$ ist der Startwert für P_{NE} , ΔP_{NE} die Höhe der Stufe für P_{NE} , $t_{FRET,P}$ die Zeit am Wendepunkt der Stufe für P_{NE} , w_P die Breite der Stufe für P_{NE} , $A_{2,ini}$ der Startwert für A_2 , ΔA_2 die Höhe der Stufe für A_2 , $t_{FRET,A}$ die Zeit am Wendepunkt der Stufe für A_2 und w_A die Breite der Stufe für A_2 .

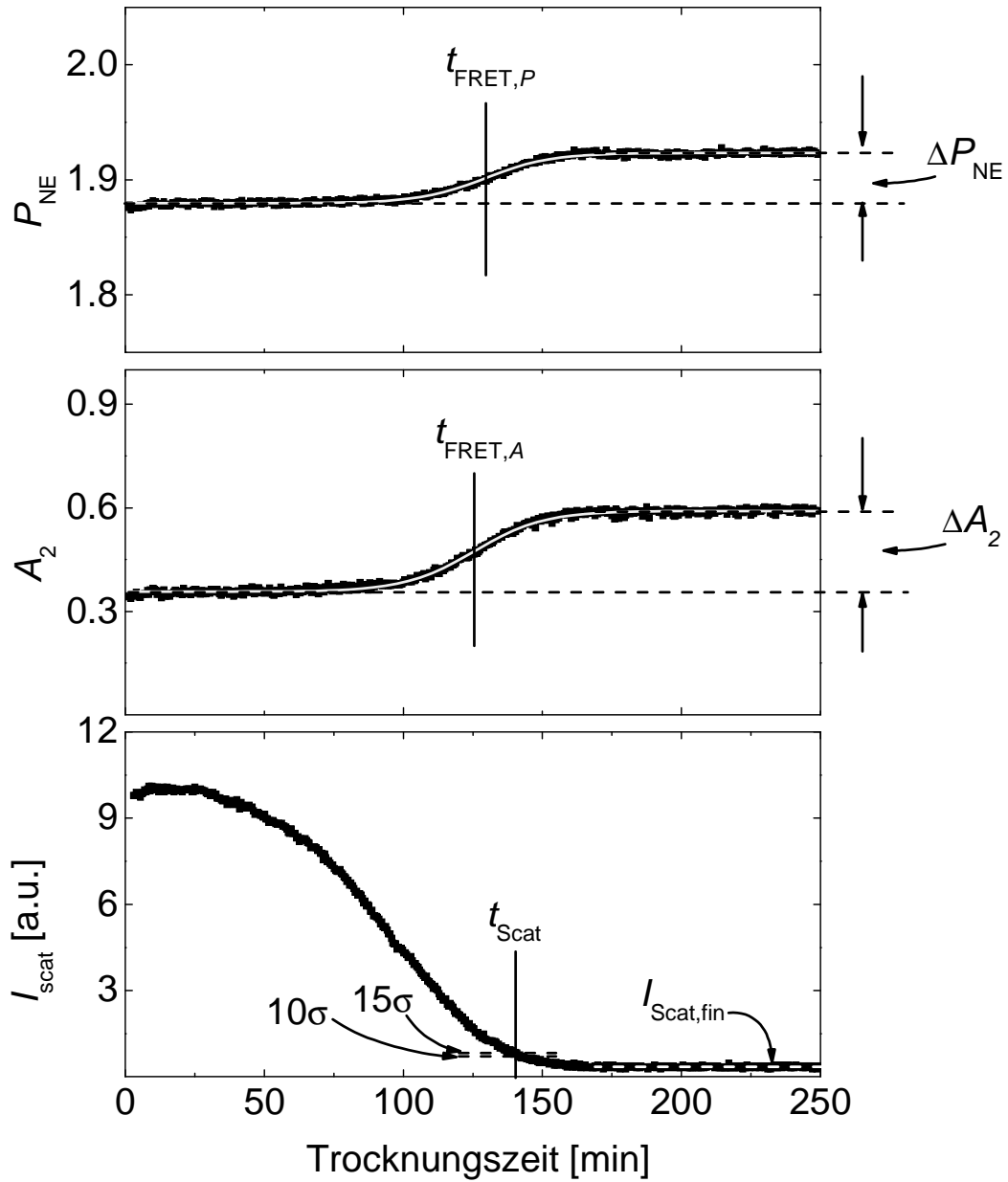


Abbildung 30. Beispiel für Verläufe der FRET-Intensität (P_{NE} oben und A_2 Mitte) und der Streuintensität (I_{scat} unten) über der Trocknungszeit, mit der Anpassung dieser Zeitverläufe und den wichtigsten daraus gewonnenen Parametern.

Die wichtigsten aus dieser Anpassung erhaltenen Parameter sind die Zeiten $t_{FRET,P}$ und $t_{FRET,A}$. Dies sind die charakteristischen Zeiten der Interdiffusion, welche später mit der charakteristischen Zeit der Streuung, also der Partikeldeformation verglichen werden können. Weiterhin von Bedeutung sind die Höhen der Stufen ΔP_{NE} und ΔA_2 . Diese geben Auskunft über die Stärke des Anstiegs der FRET-Intensität, welche proportional zu dem Ausmaß an Interdiffusion ist. Die Anpassungen mit Gleichung 18 und die vier wichtigen Parameter sind in Abbildung 30 dargestellt.

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

Für den zeitlichen Verlauf der Streuintensität ist eine Anpassung mit Gleichung 18 nicht möglich, da diese Kurven unsymmetrisch sind. Daher wird eine von der Kurvenform unabhängige Auswertung angewandt. Diese ist grafisch in Abbildung 30 unten dargestellt. Es wird zunächst der Mittelwert der letzten Werte $I_{\text{Scat,fin}}$ berechnet, wenn die Intensität konstant bei nahezu Null liegt. Von diesen Werten wird weiterhin die Standardabweichung σ berechnet. Anschließend wird der Wert für σ mit 10 bzw. 15 multipliziert und zu $I_{\text{Scat,fin}}$ addiert. Die charakteristische Zeit für die Streuintensität t_{Scat} wurde definiert als die Zeit, bei der der Wert $I_{\text{Scat,fin}} + 12.5\sigma$ erreicht wird. Die Fehlerbalken für t_{Scat} umfassen den Bereich zwischen $I_{\text{Scat,fin}} + 10\sigma$ und $I_{\text{Scat,fin}} + 15\sigma$.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, zu bestimmen, wann Interdiffusion und Partikeldeformation relativ zueinander während der Filmtrocknung stattfinden. Um diesen Vergleich ziehen zu können, wird der Parameter Δt definiert (Gleichung 19).

$$\Delta t = t_{\text{FRET}} - t_{\text{Scat}} \quad \text{Gl. 19}$$

Ein großer Wert für Δt bedeutet, dass Interdiffusion relativ zur Deformation der Partikel spät während des Filmbildungsprozesses stattfindet. Ein kleiner Wert für Δt steht für frühe Interdiffusion. Δt kann auch negative Werte annehmen. Das negative Vorzeichen beinhaltet jedoch keine Aussage über den Trocknungsprozess, da die charakteristischen Zeiten in der Mitte bzw. zu Ende der jeweiligen Stufe ermittelt werden. Negative Werte für Δt bedeuten nicht, dass die Interdiffusion vor der Deformation startet, sie besagen lediglich, dass sie früher stattfindet als bei positiven Werten. Mit der Bestimmung von Δt ist der zeitliche Ablauf von Interdiffusion und Deformation relativ zueinander quantifizierbar. Δt stellt somit die zentrale Zielgröße dieser Untersuchungen dar.

Jede Messung wurde dreimal durchgeführt und die Werte für ΔP_{NE} , ΔA_2 und Δt jeweils gemittelt und die Standardabweichung σ mit Gleichung 20 bestimmt.

$$\sigma = \sqrt{\frac{N \sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i \right)^2}{N(N-1)}} \quad \text{Gl. 20}$$

N ist die Anzahl der Werte und x_i sind die gemessenen Werte.

Ist der Fehler von einem t_{Scat} größer als die Abweichung der drei ermittelten Werte voneinander für Δt , so wird dieser als Fehlerbalken angegeben.

4.3. VORVERSUCHE

4.3.1. STABILITÄT DER DISPERSIONEN

Da im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss von Tensiden auf den Filmbildungsprozess untersucht werden sollte, ist es wichtig, vorher zu testen, ab welchem Tensidgehalt eine Dispersion stabil ist. Von besonderer Bedeutung ist dies bei dem nichtionischen Tensid Lutensol AT50. Da dieses zu sterischer Stabilisierung der Dispersion führt, und sterische Stabilisierung etwas schwächer ist als elektrostatische, muss etwas mehr davon eingesetzt werden, um gleiche Partikelgrößen zu erhalten. Die Partikelgröße war hierbei jedoch nicht ausschlaggebend. Da der Gehalt an Tensid in % relativ zur Gesamtmonomermasse berechnet wird, wird allein aufgrund der größeren Molmasse von Lutensol AT50 mehr Masse des Tensids eingesetzt werden müssen, um die Partikel ausreichend zu stabilisieren. Andererseits kann zu viel Tensid auch den Filmbildungsprozess bzw. den Film verändern. Um zu testen, wie stabil die Dispersionen sind, wurde über mehrere Wochen die Entwicklung des mittleren hydrodynamischen Partikelradius mit dynamischer Lichtstreuung (DLS) beobachtet. Zu dieser Methode mehr in Kapitel 4.3.3. Ist die Dispersion instabil, so aggregieren die Partikel, was zu größeren hydrodynamischen Radien führt.

Abbildung 31 zeigt die zeitlichen Verläufe der hydrodynamischen Partikelradien von Dispersionen mit unterschiedlichen Gehalten an Lutensol AT50. Zum Vergleich sind zwei Dispersionen mit jeweils 2% anionischem Tensid (SDS bzw. Dowfax 2A1) aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass die Partikel mit steigendem Tensidgehalt kleiner werden. Dies ist wie erwartet (Vgl. Kapitel 2.1.1.). Keine der Dispersionen zeigt einen Anstieg des mittleren hydrodynamischen Radius'. Die Dispersion mit 1% Lutensol AT50 zeigt zu Beginn starke Schwankungen und später einen starken Abfall des hydrodynamischen Radius'. Auch bei 2% Lutensol AT50 ist noch ein leichter Abfall zu erkennen. Die Schwankungen können dadurch erklärt werden, dass die Dispersionen eine unregelmäßige Zusammensetzung haben. Da jeweils nur ein Tropfen entnommen wurde, konnte keine Mittelung über die gesamte Probe erfolgen. Der Abfall über die Zeit liegt vermutlich darin begründet, dass die Aggregate sedimentieren und somit nur die kleinen stabilen Partikel dispergiert bleiben.

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

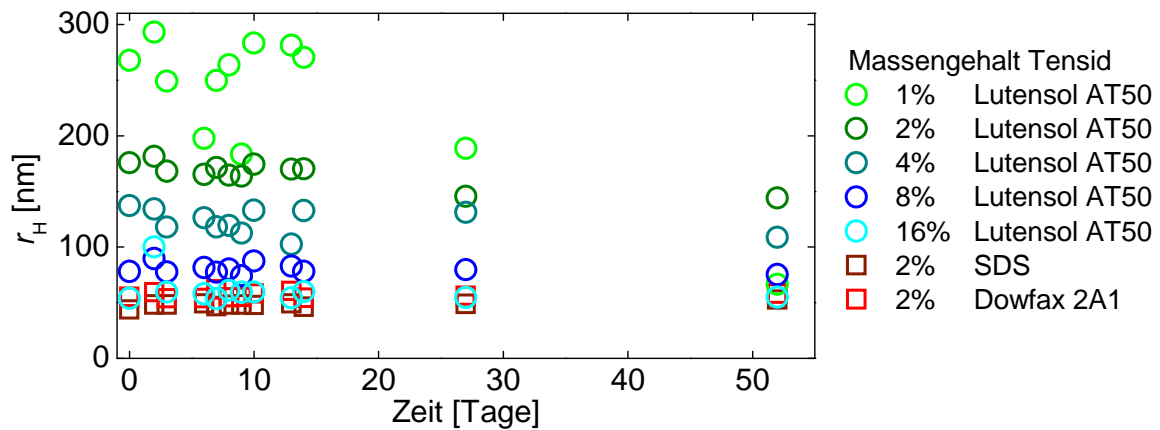


Abbildung 31. Verlauf der hydrodynamischen Partikelradien r_H von Dispersionen mit unterschiedlichen Gehalten an Lutensol AT50 mit der Zeit. Zum Vergleich sind die Verläufe der Radien von Dispersionen mit 2% SDS bzw. Dowfax 2A1 dargestellt.

Eine Sedimentation der Partikel bzw. Aggregate kann mit Messungen des Feststoffgehalts überprüft werden. Der Feststoffgehalt wird gravimetrisch bestimmt, indem ein Tropfen der Dispersion vor und nach dem Trocknen gewogen wird. Die Ergebnisse der Bestimmungen der Feststoffgehalte sind in Abbildung 32 gezeigt. Die Probe mit nur 1% Lutensol AT50 hat schon zu Beginn einen Feststoffgehalt weit unter den berechneten 25%. Dies zeigte sich bereits an einer dicken Haut auf der Oberfläche. Mit der Zeit sank der Feststoffgehalt weiter und es war ein Bodensatz im Probenglas zu erkennen. Bei 2% Lutensol AT50 ist ebenfalls ein Abfall auf weit unter 25% zu erkennen. Ab 4% Lutensol AT50 sind die Dispersionen in dem beobachteten Zeitraum stabil, daher wurde diese Menge gewählt.

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

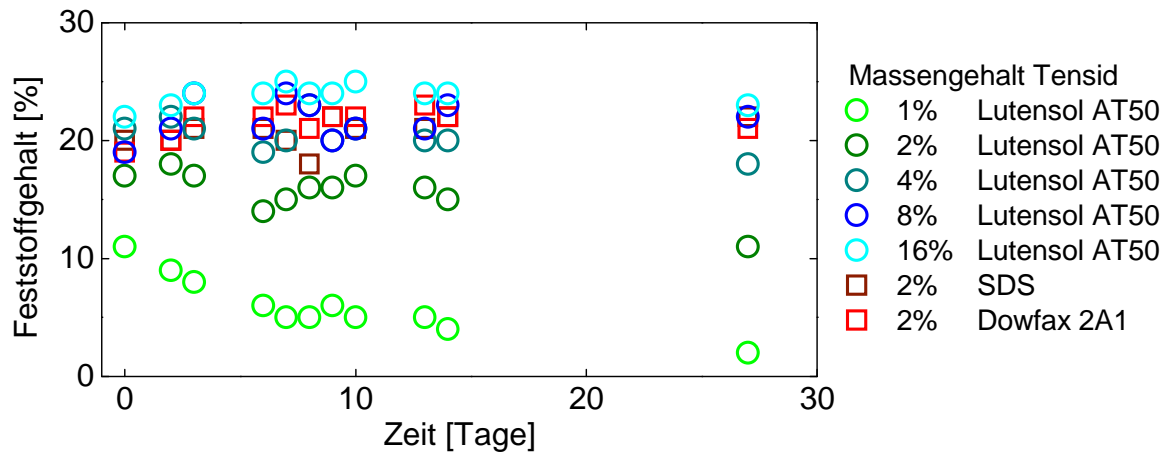


Abbildung 32. Verlauf der Feststoffgehalte von Dispersionen mit unterschiedlichen Gehalten an Lutensol AT50 mit der Zeit. Zum Vergleich sind die Verläufe der Radien von Dispersionen mit 2% SDS bzw. Dowfax 2A1 gezeigt.

Später sollte die Dynamik des Filmbildungsprozesses in Abhängigkeit des Gehalts an SDS untersucht werden. Hierfür wurden analoge Messungen mit unterschiedlichen SDS-Gehalten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 33 dargestellt. Schon bei nur 0.5% SDS scheinen die Dispersionen stabil zu sein. Es ist in keiner der Messungen eine Zeitabhängigkeit zu erkennen. Es ist auch hier zu sehen, dass mit steigendem Tensidgehalt die Partikel kleiner werden. Hierauf wird in Kapitel 4.3.3. genauer eingegangen.

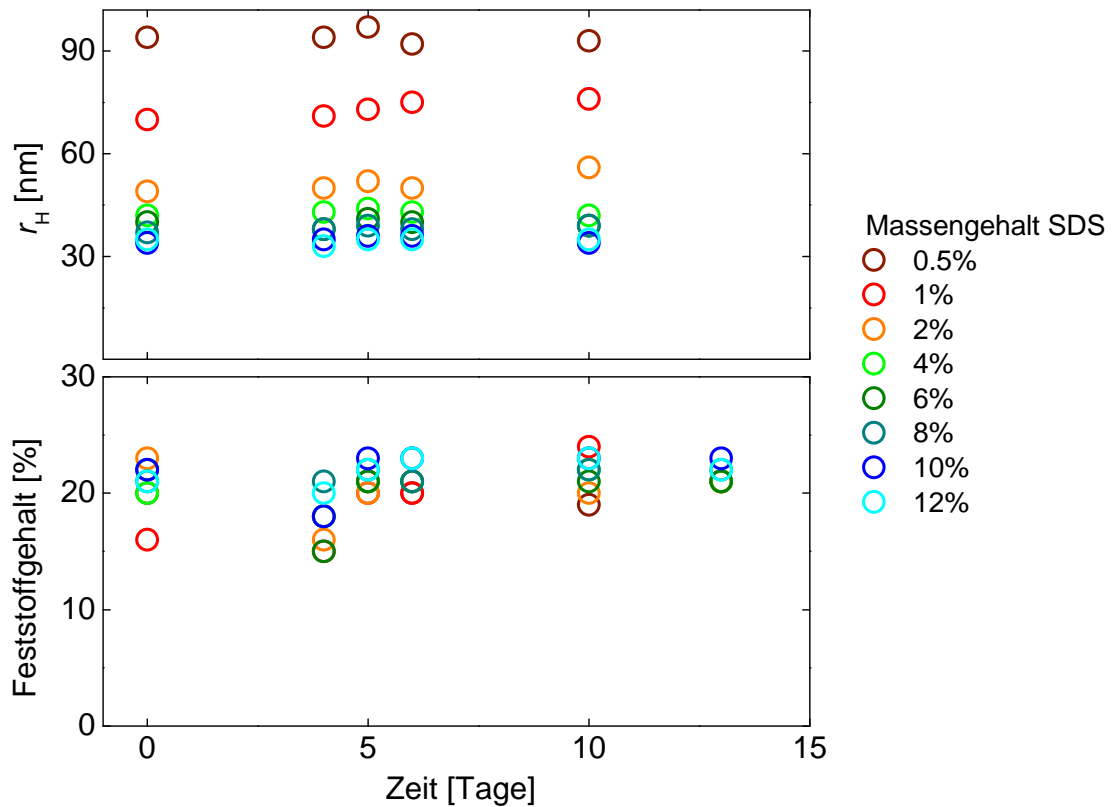


Abbildung 33. Verlauf der mittleren hydrodynamischen Partikelradien r_H (oben) und der Feststoffgehalte (unten) von Dispersionen mit unterschiedlichen Gehalten an SDS mit der Zeit.

4.3.2. BESTIMMUNG DER MOLMASSEN

Die Dynamik der Interdiffusion der Polymerketten ist von vielen Parametern abhängig. Ein wichtiger Faktor ist die molare Masse der Polymerketten, kurze Ketten diffundieren schneller als lange. Da jedoch die Prozedur der Synthese immer gleich ist und jedes Partikel sehr viele Ketten enthält, ist nicht zu erwarten, dass eine Änderung der Rezeptur, z.B. der Partikelgröße, zu einer Änderung der Kettenlängen des Polymers führt. Um sicher zu gehen, dass diese Erwartung erfüllt wird, wurden die Molmassenverteilungen mit Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt.¹⁰⁹ Dabei wird das Polymer durch mehrere (in diesem Fall vier) Säulen geleitet, die mit porösen Partikeln gefüllt sind, welche eine breite Porengrößenverteilung haben. Es gibt auch die Möglichkeit, Säulen mit einer schmalen Porengrößenverteilung einzusetzen. Mit diesen können in einem vorher bekannten Bereich von Molmassen relativ genaue Bestimmungen durchgeführt werden. Sie kamen hier jedoch nicht zum Einsatz. Kurze Ketten können in jede Pore eindringen, sehr lange Ketten können sich nur

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

zwischen den Partikeln bewegen. Somit werden lange Ketten zuerst eluiert, die kurzen verbleiben länger in der Säule, da sie in Poren hinein und aus Poren heraus diffundieren. Die Elutionszeit ist folglich ein Maß für die Molmasse. Für eine quantitative Bestimmung muss jedoch zuvor kalibriert werden. Die Kalibrierung erfolgte mit einem Polystyrol-Standard. Detektiert wurden die Donor-markierten Polymerketten mit einem Shimadzu SPD-6A V UV-VIS Spectrophotometric Detector bei 260 nm. Durchgeführt wurden die Messungen von HEINZ am Institut für Technische Chemie der TU Clausthal. Als Elutionsmittel wurde THF mit einer Flussrate von 1 mL/min verwendet. Bei dem Gerät handelt es sich um ein Knauer² der Knauer GmbH. Die Pumpe war eine Waters 515 HPLC Pumpe, die Säulen waren 20 μm mixed A von PLgel. Die Konzentration der Probe in THF betrug ca. 2 mg/mL, 100 μL wurden über eine feste Probenschleife eingespritzt. Die Messungen fanden bei 25 °C statt.

Abbildung 34 zeigt die Molmassenverteilungen für drei Proben mit unterschiedlichem SDS-Gehalt. Es wurden jeweils nur die Donor-markierten Proben vermessen. Die Probe mit 0.5% SDS hat einen mittleren hydrodynamischen Partikelradius von 86 nm, die mit 2% SDS einen von 49 nm und die mit 12% SDS einen von 35 nm. Alle drei Kurven sehen sehr ähnlich aus, sie sind sehr breit und der Abbruch bei $\log M = 6.4$ suggeriert, dass sehr lange Ketten vorhanden sind, die nicht detektiert werden konnten. Dabei kann es sich um vernetzte Ketten handeln.

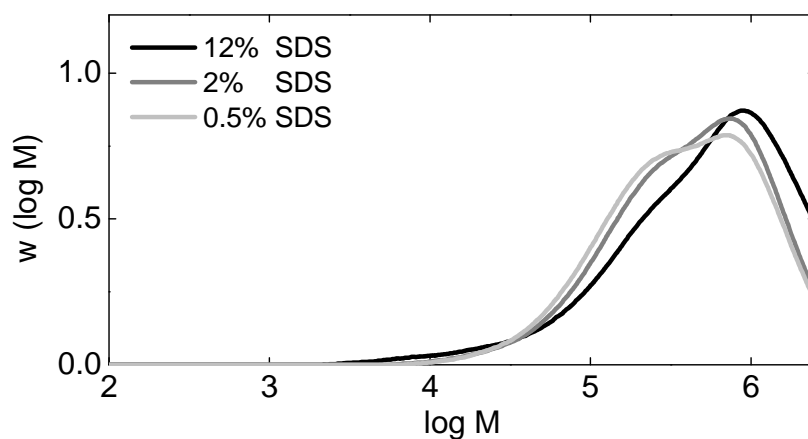


Abbildung 34. Molmassenverteilungen für drei Dispersionen mit unterschiedlichen SDS-Gehalten und somit unterschiedlichen Partikelgrößen.

Es scheint so, als würden die Molmassen ein wenig mit zunehmender Partikelgröße sinken, allerdings sind alle Verteilungen sehr breit, weswegen der relative Unterschied nicht signifikant ist. Aus den Molmassenverteilungen wurden die zahlen- (\overline{M}_n) und

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

gewichtsmittleren Molmassen (\overline{M}_w), sowie der Polydispersitätsindex (PDI) bestimmt. Die Gleichungen 21-23 zeigen, wie diese Größen berechnet werden.¹⁰⁹

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad \text{Gl. 21}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i} \quad \text{Gl. 22}$$

$$PDI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad \text{Gl. 23}$$

N_i ist die jeweilige Anzahl der Ketten, M_i deren Molmassen und m_i deren Massen. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die mittleren Molmassen und Polydispersitäten von den Proben mit 0.5 bzw. 2% SDS liegen im gleichen Bereich. Die Werte für die Probe mit 12% SDS weichen etwas ab, die zahlenmittlere Molmasse ist niedriger, die gewichtsmittlere höher als die der anderen beiden Proben, was zu einer höheren Polydispersität führt. Generell ist die Polydispersität der Proben sehr hoch, d.h. die Verteilungen der Molmassen sind sehr breit, daher ist der leichte Trend wenig aussagekräftig. Die Messungen gestalteten sich relativ schwierig, da die Proben sich nicht gut filtrieren ließen. Es wurden keine weiteren GPC-Messungen von Dispersionen durchgeführt, da die Gefahr bestand, dass die GPC-Säulen verunreinigt werden könnten.

Tabelle 2. Mittlere Molmassen und Polydispersitäten der drei mit GPC gemessenen Dispersionen.

SDS-Gehalt %	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI
0.5	190 637	585 414	3.07
2	199 140	622 473	3.13
12	152 460	733 883	4.81

4.3.3. BESTIMMUNG DER PARTIKELGRÖßEN

Die Partikelgröße bzw. die Partikelgrößenverteilung einer Dispersion hat großen Einfluss auf die Filmbildung. Deshalb ist es wichtig, die Partikelgrößenverteilungen und mittleren Partikelgrößen jeder Dispersion zu bestimmen. Diese Bestimmungen wurden im Rahmen dieser Arbeit mit DLS durchgeführt. Dabei wird die Dispersion in sehr hoher Verdünnung vermessen. Aus den Intensitätsfluktuationen kann über eine Autokorrelationsfunktion der Diffusionskoeffizient D und daraus über die Stokes-Einstein-Gleichung 24 der hydrodynamische Partikelradius r_H bestimmt werden.²⁰

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_H} \quad \text{Gl. 24}$$

k ist die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur und η die dynamische Viskosität des Lösungsmittels. Über eine inverse Laplace-Transformation, die so genannte CONTIN-Analyse, kann eine Partikelgrößenverteilung erhalten werden.¹¹⁰ Genauer zu dieser Messmethode kann der Literatur entnommen werden.¹¹¹ Die DLS-Messungen wurden mit einem ALV/CGS-3 Compact Goniometersystem der ALV-GmbH bei 25 °C in einem Winkel von 90° durchgeführt. Als Lichtquelle diente ein Helium-Neon-Laser mit einer Wellenlänge von 632.8 nm. Der verwendete Korrelator war vom Typ ALV/LSE-5003 der ALV-GmbH. Es erfolgten jeweils zehn Messungen eines Tropfens einer Probe, die Autokorrelationsfunktionen wurden gemittelt und mit der ALV-Correlator Software V.3.0 analysiert. Die Partikelgrößen wurden für jede Dispersion kurz nach deren Herstellung bestimmt.

VARIATION DES TENSIDGEHALTS

Wichtig sind die Partikelgrößen bei der Variation des Tensidgehalts. Wie bereits in Kapitel 4.3.1. erwähnt, sinkt die Partikelgröße mit steigendem Tensidgehalt. Das Tensid befindet sich an der Oberfläche der Monomertropfen. Kleinere Tropfen führen bei gleichem Monomergehalt zu einer größeren Oberfläche. Ist mehr Tensid vorhanden, so kann es mehr Oberfläche belegen und somit kleinere Tropfen stabilisieren.

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

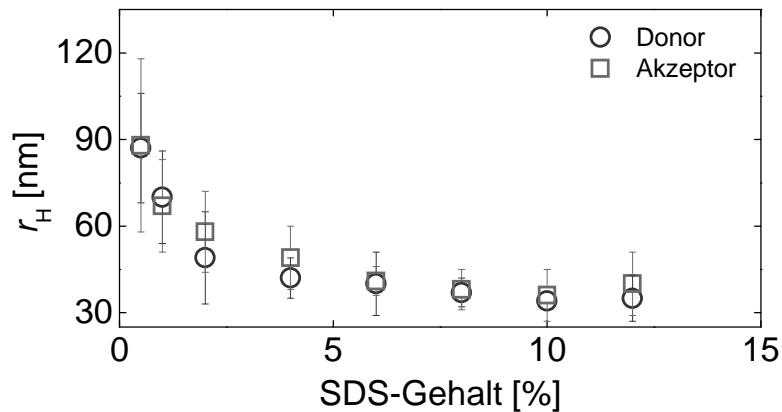


Abbildung 35. Mittlerer hydrodynamischer Partikelradius als Funktion des SDS-Gehalts. Die Fehlerbalken zeigen die vom Programm ausgegebenen Breiten der Verteilungen an.

Abbildung 35 zeigt die mittleren hydrodynamischen Partikelradien der Donor- und Akzeptor-markierten Dispersionen in Abhängigkeit des SDS-Gehalts. Zu Beginn ist ein Abfall der Partikelgröße klar zu erkennen, bei etwa 6% SDS ist jedoch ein Minimum von knapp 40 nm erreicht, das nicht mehr unterschritten wird. Kleiner werden die Monomertropfchen mit der verwendeten Ultraschallmethode nicht.

Die in Kapitel 4.4. gezeigten FRET-Ergebnisse für die Proben mit unterschiedlichem SDS-Gehalt können nicht nur durch den SDS-Gehalt sondern auch durch die Partikelgröße verursacht werden. Aus diesem Grund wurde eine Dispersion mit 0.5% SDS hergestellt und nachträglich mehr SDS zugegeben um die gleichen SDS-Gehalte zu erreichen. Auch von diesen Proben wurden mit dynamischer Lichtstreuung die Partikelgrößen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 36 dargestellt. Es ist kein klarer Trend der Partikelgrößen auszumachen, die Werte schwanken um 80 nm.

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

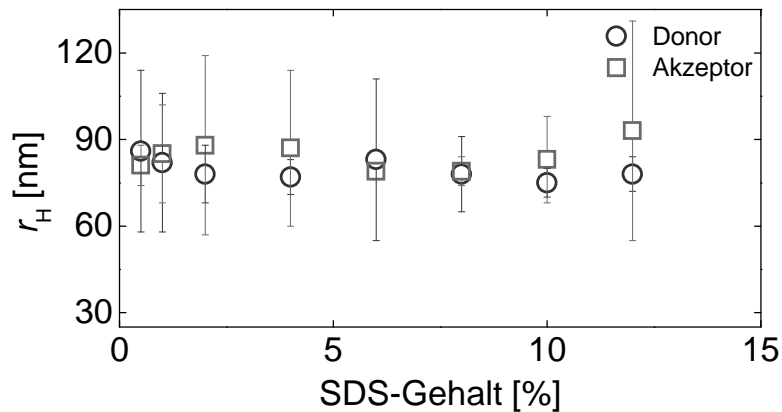


Abbildung 36. Mittlerer hydrodynamischer Partikelradius als Funktion des SDS-Gehalts bei einer Dispersion die mit 0.5% SDS hergestellt und nachträglich mit zusätzlichem SDS versetzt wurde. Die Fehlerbalken zeigen die vom Programm ausgegebenen Breiten der Verteilungen an.

DLS-MESSUNGEN IN THF

Die in Kapitel 4.3.2. erwähnten Ergebnisse der GPC-Messungen können dahingehend interpretiert werden, dass ein Teil der Polymerketten vernetzt ist. Dies kann bei einer radikalischen Polymerisation auch ohne Zusatz eines Vernetzers durch Radikalübertragungsreaktionen vorkommen. Wird eine solche teilweise vernetzte Dispersion getrocknet und anschließend in THF gelöst, so ändern die vernetzten Anteile der Partikel ihre Form nicht, vermutlich quellen sie und sind mit dynamischer Lichtstreuung detektierbar. Bei einer reinen Lösung der Polymere ohne vernetzte Partikel sollten nur Radien im Bereich des Gyrationradius' der Knäule gemessen werden können, welche weitaus kleiner sind. DLS-Messungen in THF wurden mit den gleichen Dispersionen, welche für die GPC-Messungen genutzt wurden sowie den dazugehörigen Akzeptor-markierten Dispersionen durchgeführt. Abbildung 37 zeigt den Vergleich der Größenverteilungen für die Proben mit 2% SDS in Wasser (schwarz) und der zuvor getrockneten Dispersion in THF (grau). Die Ergebnisse für 0.5% und 12% sahen sehr ähnlich aus. Zur besseren Übersicht sind die hydrodynamischen Radien bei den Maxima der Peaks angezeigt. Die Peaks bei 44 bzw. 56 nm verschwinden in THF völlig. Es gibt neue sehr kleine Peaks bei 3 nm, welche jedoch durch einen Fehler der Auswertung zustande kommen können. Die Peaks bei 23 nm lassen sich mit Polymerknäueln erklären. Es sind jedoch auch große Peaks bei etwas über 300 nm zu erkennen. Dabei kann es sich um vernetzte Partikel handeln, die stark gequollen sind. Die Höhe der Peaks sagt hierbei nichts über die Anzahl der entsprechenden Partikel aus, sie ist immer für den größten Peak auf 1 normiert.

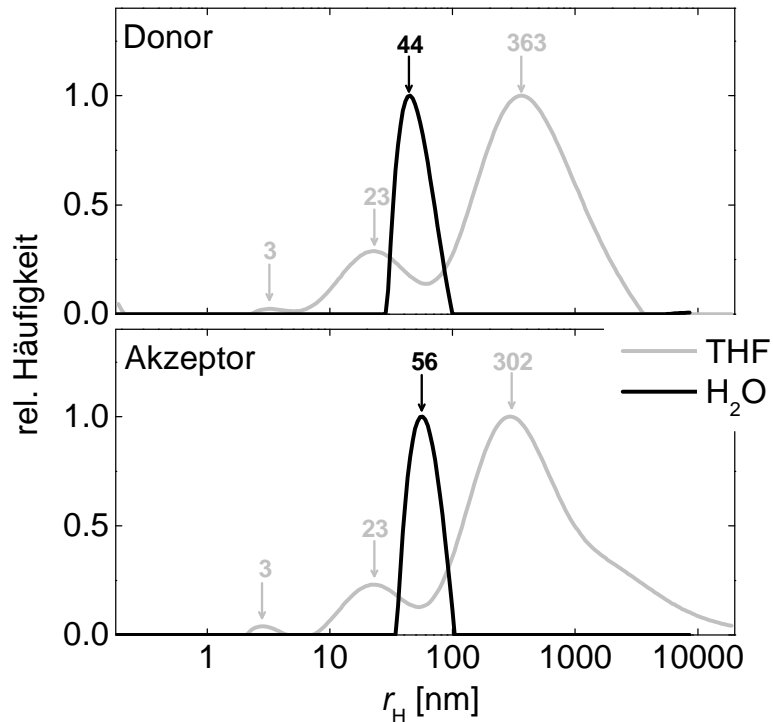


Abbildung 37. Partikelgrößenverteilungen für die Donor- (oben) und Akzeptor-markierten Dispersionen (unten) mit 2% SDS in Wasser (schwarz) und THF (grau).

Eine teilweise Vernetzung der Partikel kann dazu führen, dass die Interdiffusion behindert wird. Es konnten jedoch Molmassenverteilungen gemessen werden, welche sehr breit waren. Dies zeigt, dass ebenfalls unvernetzte und relativ kurze Ketten vorhanden sind, welche interdiffundieren können. Es wird davon ausgegangen, dass der vernetzte Anteil an Polymer in den Partikeln relativ gering ist.

4.3.4. FRET-VORVERSUCHE

MESSUNGEN REINER DONOR-FILME

Um die Genauigkeit der Auswertemethoden zu überprüfen, wurden auch Filme von Donor-markierten Dispersionen während der Trocknung vermessen, wobei mangels Akzeptor kein FRET stattfinden kann. Diese Messungen wurden für alle drei verwendeten Tenside (SDS, Dowfax 2A1 und Lutensol AT50) durchgeführt. Die Fluoreszenz-Histogramme wurden mit Gleichung 10 angepasst und somit der Verlauf der Lebenszeit τ_D über der Trocknungszeit erhalten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 38 dargestellt. Die unterschiedlichen Messzeiten sind darin begründet, dass nicht an exakt der gleichen Stelle im Film gemessen werden konnte und somit die Trocknungszeit, bzw. die Zeit, bis die Trocknungs-

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

front durch den Messfleck wandert, variierte. Für alle drei Tenside ist zu erkennen, dass die Lebenszeit nach der Trocknung, bzw. nach dem Abfall der Streuintensität auf annähernd Null, leicht sinkt und die Werte stärker fluktuieren. Bei Dowfax 2A1 ist eine klare Stufe in der Lebenszeit zu erkennen. Diese Verringerung der Lebenszeit kann durch die veränderte Umgebung des Farbstoffs zustande kommen. Ist zunächst noch Wasser in dem System, so ist dieses nach dem Abfall der Streuung weitestgehend verschwunden und die vorher polare Umgebung besteht nun ausschließlich aus unpolarem Polymer.

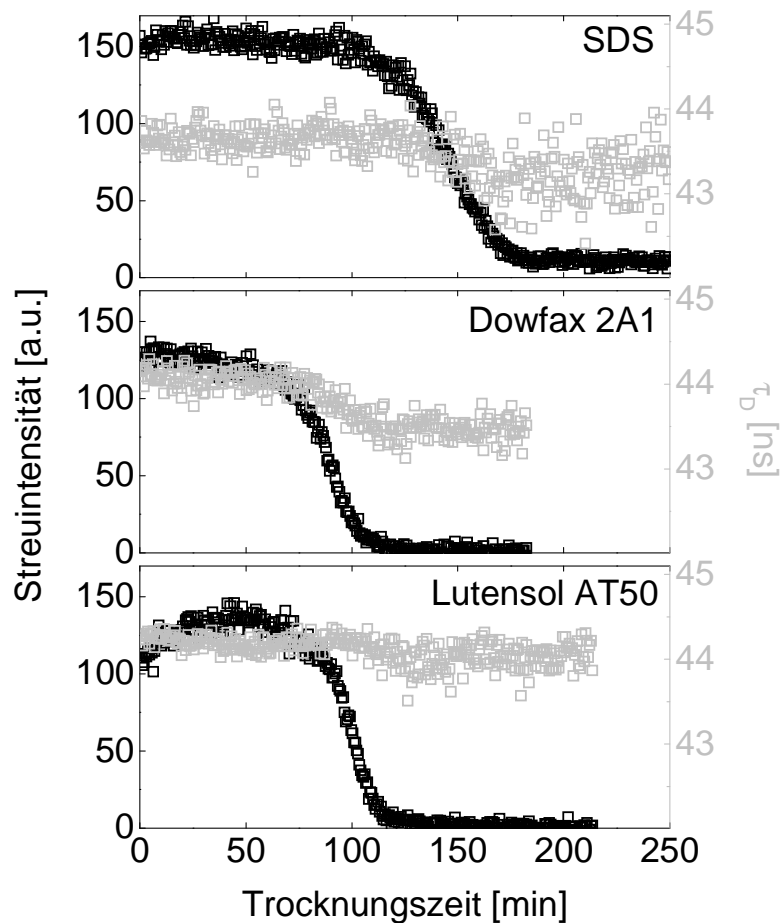


Abbildung 38. Ergebnisse der FRET-Messungen für Donor-markierte Dispersionen während der Filmbildung. Angepasst wurde mit Gleichung 10, gezeigt sind die Streuintensität (schwarz) und die Lebenszeit τ_D (grau) für Dispersionen mit SDS (oben), Dowfax 2A1 (Mitte) und Lutensol AT50 als Tensid (unten).

Um zu überprüfen, ob diese Änderung in der Lebenszeit Auswirkungen auf die Anpassung mit Gleichung 15 hat, wurden die gleichen Messungen ebenfalls mit Gleichung 15 angepasst. Da kein Akzeptor vorhanden ist und somit kein FRET stattfinden kann, sollte sich für A_2 jeweils eine horizontale Linie bei niedrigen Werten ergeben. Abbildung 39 zeigt die Ergebnisse. Für SDS und Lutensol AT50 verlaufen die Kurven für A_2 annähernd horizontal.

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

Bei Dowfax 2A1 ist jedoch eine klare Stufe zu erkennen. Die Ursache dafür ist die zuvor beschriebene Stufe in der Lebenszeit. Die Lebenszeit ist bei der Anpassung mit Gleichung 15 festgesetzt. Somit muss das Programm die Veränderung der Lebenszeit in einem anderen variablen Parameter ausdrücken. Das ist in diesem Fall A_2 .

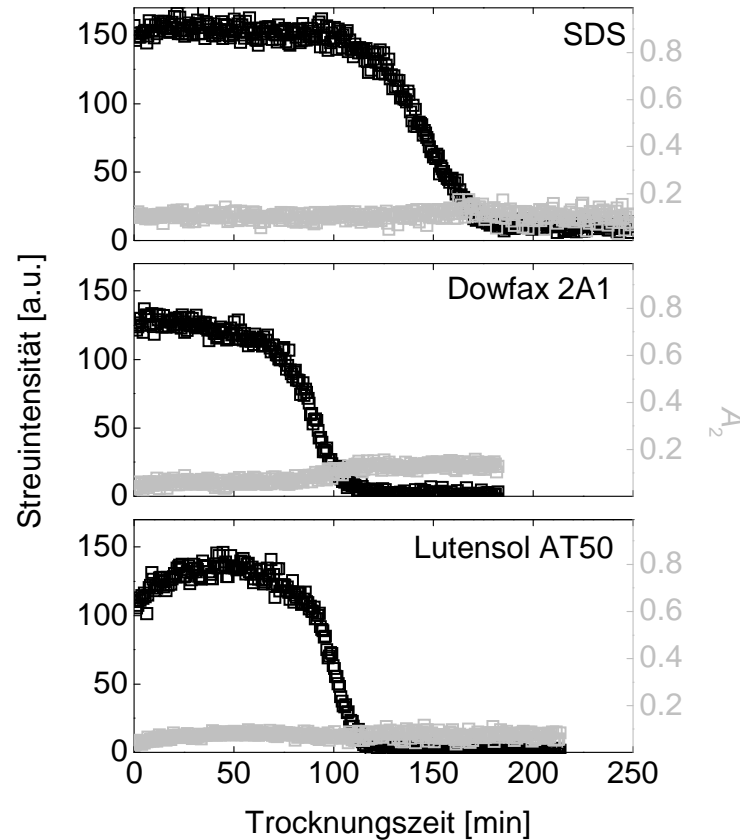


Abbildung 39. Ergebnisse der FRET-Messungen für Donor-markierte Dispersionen während der Filmbildung. Angepasst wurde mit Gleichung 15, gezeigt sind die Streuintensität (schwarz) und die FRET-Effizienz A_2 (grau) für Dispersionen mit SDS (oben), Dowfax 2A1 (Mitte) und Lutensol AT50 als Tensid (unten).

Diese Beobachtung war Auslöser für die Entwicklung der zweiten Auswertemethode mit dem in Kapitel 4.2.4. beschriebenen „Nichtexponentialitäts-Parameter“ P_{NE} . Abbildung 40 zeigt das Ergebnis für die Auswertung der gleichen Messung wie in den Abbildungen 38 und 39 der mit Dowfax 2A1 stabilisierten Partikel. Für P_{NE} wird eine horizontale Linie ohne Stufe erhalten. Dies zeigt, dass P_{NE} weniger empfindlich für Änderungen der Lebenszeit während der Filmbildung ist als A_2 . Ändert sich die Lebenszeit während der Verfilmung von Filmen mit Donor und Akzeptor, so würde die Auswertung mit P_{NE} folglich genauere Ergebnisse bringen als die mit A_2 .

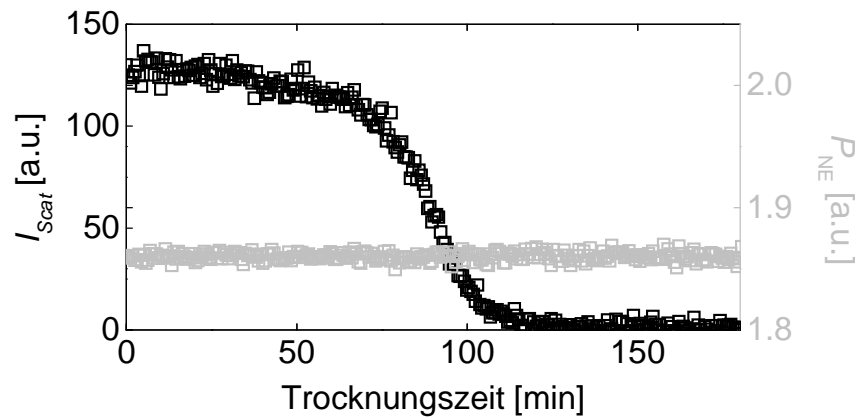


Abbildung 40. Ergebnisse der FRET-Messungen für eine Donor-markierte Dispersion mit Dowfax 2A1 während der Filmbildung. Gezeigt sind die Streuintensität (schwarz) und P_{NE} (grau).

UNTERSUCHUNG DES SERUMS

Die Startwerte für A_2 waren bei den Anpassungen immer relativ hoch, bei 0.2 bis 0.3 (vgl. Abbildung 30). Dies ist schwer zu erklären, da keine Interdiffusion stattfinden kann, solange die Partikel dispergiert sind und sie sich nicht berühren. A_2 sollte somit zu Beginn jeder Messung bei Null liegen. Eine erste Interpretationsmöglichkeit wäre, dass sich freier Farbstoff in der wässrigen Phase befindet. Um dies zu überprüfen, wurden Dispersionen durch Zugabe von Natriumchlorid ausgesalzen und zentrifugiert. Der Überstand wurde zunächst in der DLS vermessen, um sicher zu stellen, dass keine Partikel mehr darin vorhanden sind. Es wurden keine Autokorrelationsfunktionen erhalten, womit dies bestätigt war. Anschließend wurde das Serum im UV/Vis-Spektrometer vermessen, Abbildung 41 zeigt die Spektren.

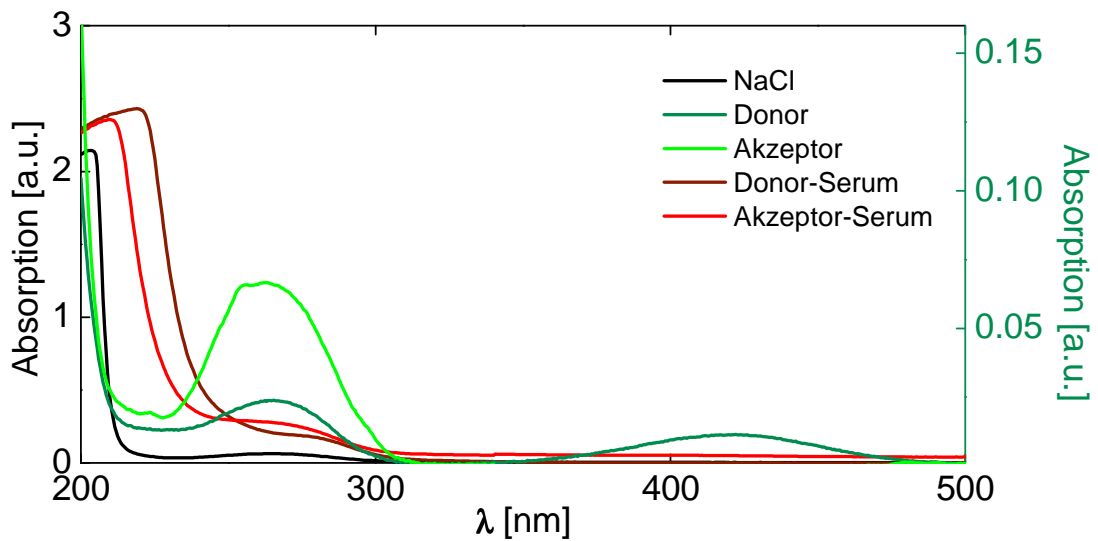


Abbildung 41. UV/Vis-Spektren von NaCl (schwarz), dem Donor Phe-MMA (dunkelgrün, rechte Ordinate), dem Akzeptor NPP-A (hellgrün, rechte Ordinate), dem Serum einer Donor-markierten Dispersion (dunkelrot) und dem einer Akzeptor-markierten Dispersion (rot).

In grün sind die Spektren des reinen Donors (dunkelgrün) und des reinen Akzeptors (hellgrün) gezeigt. Da diese sehr stark verdünnt gemessen wurden, sind die Absorptionswerte sehr klein und zur besseren Veranschaulichung vergrößert auf der rechten Ordinate angezeigt. In schwarz ist zum Vergleich das Spektrum von reiner NaCl-Lösung dargestellt, dieses zeigt einen Anstieg bei kleinen Wellenlängen. Diese sind ebenfalls (wenn auch zu höheren Wellenlängen verschoben) in den Spektren der Seren (rot, dunkelrot) zu erkennen. Das Spektrum des Serums der Donor-markierten Dispersion (dunkelrot) zeigt eine kleine Schulter bei etwa 280 nm, das Donor-Spektrum zeigt im ähnlichen Bereich einen Peak, jedoch ist in dem Spektrum des Serums der zweite Peak des Donor-Spektrums nicht vorhanden. Demnach ist kein Donor im Serum enthalten. Das Spektrum der Akzeptor-markierten Dispersion (rot) sieht sehr ähnlich aus, es zeigt ebenfalls eine kleine Schulter bei etwa 280 nm, welche sowohl auf das NaCl als auch auf den Akzeptor zurückzuführen sein könnte. Es ist folglich nicht hundertprozentig auszuschließen, dass sich ein wenig Akzeptor im Serum befindet. Es wäre jedoch auch dann nur eine sehr kleine Menge, die vermutlich nicht zu einer FRET-Effizienz von 20% führen könnte. Wäre das Vorhandensein freier Farbstoffmoleküle im Serum die Erklärung für die hohen Startwerte, so sollte bei den Messungen reiner Donor-Filme A_2 immer Null betragen. Wie Abbildung 39 zeigt, ist dies jedoch nicht der Fall. Die Werte liegen alle im Bereich von 0.1.

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

Es wird somit davon ausgegangen, dass sich kaum freier Farbstoff in den Dispersionen befindet und die hohen Anfangswerte auf die Auswertemethode und nicht auf die Proben zurück zu führen sind. Tatsächlich kann ein hoher Startwert für A_2 in einer hohen Hintergrundstrahlung begründet sein. Da sich die Auswertung nur auf die Höhe und den Zeitpunkt der Stufen und nicht auf die absoluten Werte stützt (vgl. Kapitel 4.2.5.), stellt dies kein großes Problem dar.

Im Rahmen ihrer Bachelorarbeit hat LEHNECKE die Interdiffusion bei nicht an das Polymer angebundenem Donormolekül untersucht.¹¹² Der Akzeptor war, wie in dieser Arbeit auch, NPP-A, welches kovalent in die Polymerketten eingebunden wurde. Es stellte sich heraus, dass die Diffusion des niedermolekularen Phenanthrenmoleküls nicht nur wie erwartet sehr viel schneller war, sondern sich in diesem Fall auch Phenanthrenmoleküle in der wässrigen Phase befanden und somit den Startwert von A_2 mit einem sprunghaften Anstieg von 0.4 auf 0.6 deutlich erhöhten.

4.4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.4.1. ABHÄNGIGKEIT VON DER GLASTEMPERATUR DES POLYMERS

Die Partikeldeformation und die Interdiffusion der Polymerketten sind stark von der Glas-temperatur des verwendeten Polymers bzw. von der Umgebungstemperatur abhängig. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und über die Wahl des Verhältnisses von MMA zu BA die Glas-temperatur T_g des Polymers eingestellt. Die Glas-temperatur eines Terpolymers aus MMA, BA und AA kann mit Gleichung 14 berechnet werden (vgl. Kapitel 4.2.1.). Abbildung 42 zeigt die mit Gleichung 14 berechneten Glas-temperaturen in Abhängigkeit des MMA-Gehalts. Da die Glas-temperatur von PMMA mit 105 °C weitaus höher ist als die von PBA mit -56 °C, führt ein höherer MMA-Anteil in der Rezeptur zu höheren Glas-temperaturen des resultierenden Polymers. Der Anteil an AA hat keinen großen Einfluss, da er immer niedrig (bei etwa 1.5%) war.

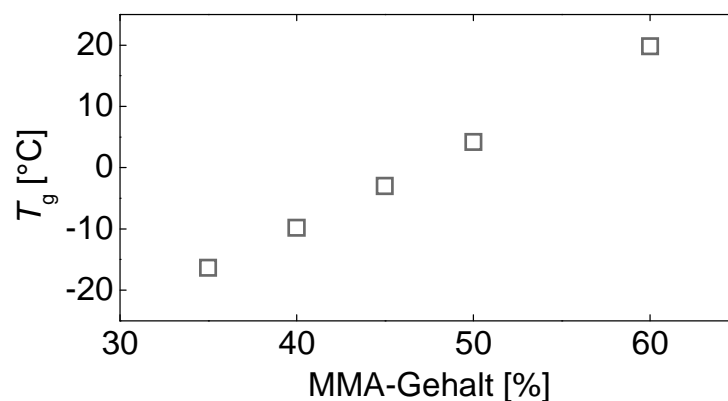


Abbildung 42. Mit Gleichung 14 berechnete Glas-temperaturen für ein Terpolymer aus MMA, BA und AA in Abhängigkeit des MMA-Gehalts.

Die Ergebnisse der FRET- und Streulicht-Messungen sind in Abbildung 43 dargestellt. Die Daten für die Probe mit einer berechneten Glas-temperatur von 20 °C sind nicht zuverlässig, da diese Filme bei Raumtemperatur Risse bildeten und diese die Messungen verfälschen können. Befindet sich ein Riss im Messfleck, so kann z.B. an der Riss- kante Licht reflektiert werden, was dazu führen kann, dass im Streukanal Photonen gemessen werden, obwohl keine Streuung des Films mehr vorhanden ist. Für Δt ist kein Trend zu erkennen, die zeitliche Abfolge von Deformation und Interdiffusion während der Filmbildung scheint folglich nicht durch die Glas-temperatur beeinflusst zu werden. Die Stufen der FRET-Kurven ΔA_2 und ΔP_{NE} , mit welchen die Interdiffusion quantifiziert werden kann, zeigen hingegen

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

einen klaren Trend. Mit steigender Glasstemperatur des Polymers sinkt das Ausmaß an Interdiffusion, d.h. härtere Polymere zeigen weniger Interdiffusion.

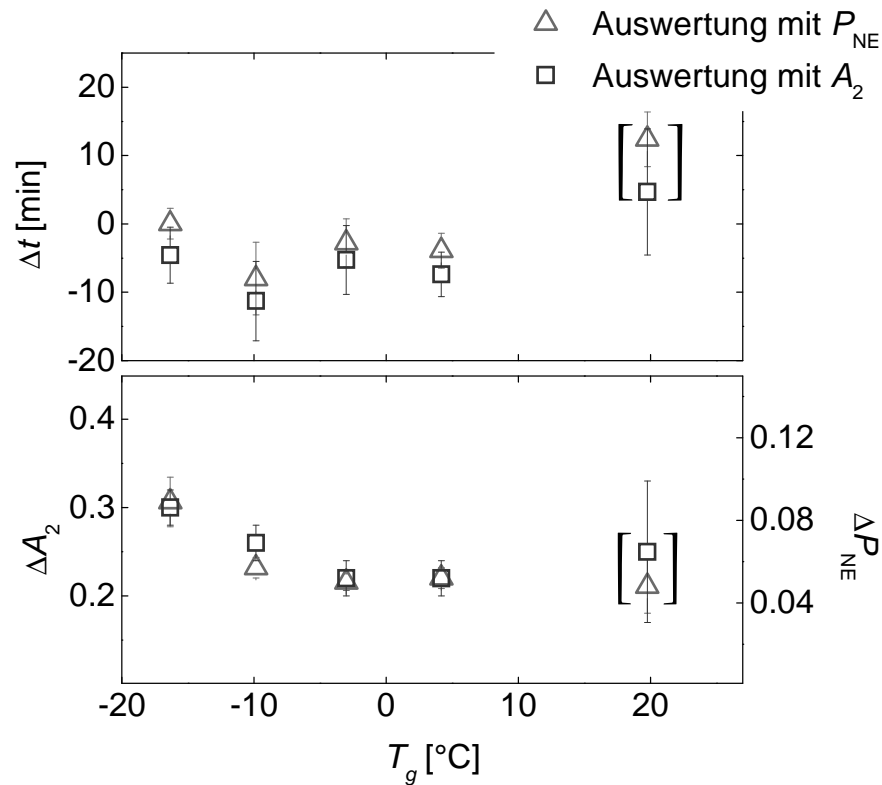


Abbildung 43. Ergebnisse für die Messungen der Proben mit unterschiedlichen Glasstemperaturen für die Auswertemethode mit P_{NE} (Dreiecke) und mit A_2 (Quadrate). Dargestellt sind die zeitliche Abfolge von Deformation und Interdiffusion Δt (oben), die Stufe in A_2 (unten, linke Ordinate) und die Stufe in P_{NE} (unten, rechte Ordinate).

Der Temperatureinfluss auf Deformation und Interdiffusion ist etwa gleich stark, was anhand des nicht vorhandenen Trends bei Δt erkennbar ist. In weichen Partikeln findet zwar schnellere Diffusion statt, jedoch deformieren weiche Partikel auch schneller als harte, somit bleibt der zeitliche Abstand zwischen beiden etwa gleich. Der Abfall des Ausmaßes an Interdiffusion mit steigender Glasstemperatur entspricht den Erwartungen, da die Ketten bei weichen Polymeren weitaus schneller und somit weiter in die benachbarten Partikel hinein diffundieren können.

4.4.2. ABHÄNGIGKEIT VON DER ART DES TENSIDS

Das Tensid kann während der Filmbildung unterschiedlichen Einfluss auf die Interdiffusion der Polymerketten ausüben. Es kann als Barriere wirken, da es sich auf der

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

Oberfläche der Partikel befindet. Bedeckt es diese vollständig, so müssen die Polymerketten zunächst durch die Tensidschicht diffundieren, bevor sie in die benachbarten Partikel hinein diffundieren können. Andererseits ist es möglich, dass sich das Tensid im Polymer löst und als Weichmacher wirkt. In diesem Fall würde es die Interdiffusion der Polymerketten erleichtern. Eine ebenfalls mögliche Ablagerung des Tensids in Taschen oder an der Oberfläche des Films sollte keinen großen Einfluss auf die Interdiffusion ausüben.

Es wurden drei Tenside verwendet und verglichen. Dabei handelt es sich um das einfach geladene, anionische Tensid SDS, das ebenfalls anionische Dowfax 2A1 mit zwei Ladungen und zwei hydrophoben Schwanzgruppen und das nichtionische Lutensol AT50. Mehr dazu in Kapitel 4.2.1. Abbildung 44 zeigt die Ergebnisse für die Proben mit den drei verschiedenen Tensiden. Sowohl bei der zeitlichen Abfolge von Deformation und Interdiffusion als auch bei der Höhe der Stufen, also des Ausmaßes an Interdiffusion, zeigen die Proben mit SDS und Dowfax 2A1 vergleichbare Ergebnisse im Bereich der Fehlerbalken. Die Probe mit Lutensol AT50 zeigt spätere und weniger Interdiffusion. Dies kann auf einen Barriereneffekt zurückzuführen sein. Lutensol AT50 besitzt als hydrophile Gruppe eine PEG-Kette mit 50 PEG-Einheiten, diese ist sehr voluminös und nimmt somit viel Platz auf der Partikeloberfläche ein. Weiterhin musste von Lutensol AT50 mehr eingesetzt werden, als von SDS und Dowfax 2A1 (4% statt 2%, s. Kapitel 4.3.1.). Letzteres liegt allerdings daran, dass Lutensol AT50 ein weitaus größeres Molekül ist, die Angaben in Massenanteilen sind daher für Lutensol AT50 größer.

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

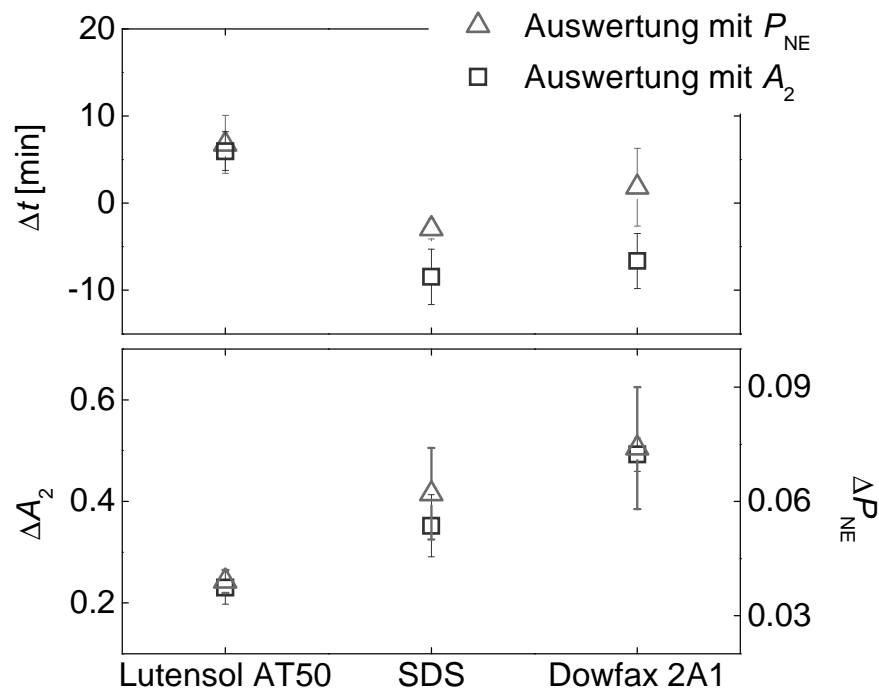


Abbildung 44. Ergebnisse für die Messungen der Proben mit unterschiedlichen Tensiden für die Auswertemethode mit P_{NE} (Dreiecke) und mit A_2 (Quadrate). Dargestellt sind die zeitliche Abfolge von Deformation und Interdiffusion Δt (oben), die Stufe in A_2 (unten, linke Ordinate) und die Stufe in P_{NE} (unten, rechte Ordinate).

Um die These des Barriereneffekts von Lutensol AT50 zu untermauern, wurden die Belegungsgrade der verschiedenen Tenside auf der Partikeloberfläche berechnet. Dafür mussten verschiedene Annahmen getroffen werden. Zunächst wird der mittlere hydrodynamische Partikelradius als einziger Partikelradius angenommen; es wird von monodispersen Partikeln ausgegangen. Weiterhin wird vorausgesetzt, dass alle Tensidmoleküle gleichmäßig auf der Oberfläche der Partikel verteilt sind und kein Tensid gelöst, zu Mizellen aggregiert oder an der Wasseroberfläche angelagert ist. Es wird ebenfalls angenommen, dass das Tensid senkrecht auf der Partikeloberfläche steht. DRAFZ und HÜBNER aus dem Institut für Organische Chemie der TU Clausthal berechneten die Größen der Tensid-Moleküle hierfür mit Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT-Rechnungen). Bei Lutensol AT50 wurde eine Knäuelgestalt für die hydrophile Kette berechnet und die hydrophobe Kette mit 17 C-Atomen angenommen. Für Dowfax 2A1 musste die Molmasse abgeschätzt werden, da die genaue Strukturformel von dem Hersteller nicht angegeben wird (s. Abbildung 27 in Kapitel 4.2.1.). Es wird angenommen, dass beide hydrophoben Schwanzgruppen C_{12} -Ketten sind, was eine Molmasse von 710 g/mol ergibt. Die Berechnung des Belegungsgrades X_{Beleg} erfolgte nach Gleichung 25.

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

$$X_{\text{Beleg}} = \frac{N_{\text{Beleg}} \cdot A_{\text{Tensid}}}{A_{\text{Partikel}}} \quad \text{Gl. 25}$$

N_{Beleg} ist die Zahl der Tensidmoleküle pro Partikel, A_{Tensid} die Querschnittsfläche des Tensids bei senkrechter Ausrichtung zur Partikeloberfläche und A_{Partikel} die Oberfläche eines Partikels.

Abbildung 45 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen des Belegungsgrads. SDS und Dowfax 2A1 belegen nur einen kleinen Teil der Partikeloberfläche. Für Lutensol AT50 hingegen wird ein Wert von mehr als 400% erhalten. Dies ist theoretisch nicht möglich und kann dadurch erklärt werden, dass die Knäuel der PEG-Ketten auf der Partikeloberfläche nicht in der berechneten Gleichgewichtskonformation vorliegen sondern etwas elongiert sind und somit weniger Platz einnehmen. Weiterhin wäre es möglich, dass nicht alle Tensidmoleküle auf der Partikeloberfläche angeordnet sind. Trotz aller Annahmen ergeben die Rechnungen, dass bei jeweils 2% SDS oder Dowfax 2A1 in der Rezeptur nicht mit der Bildung einer Barriere gegen Interdiffusion zu rechnen ist, bei 4% Lutensol AT50 hingegen schon.

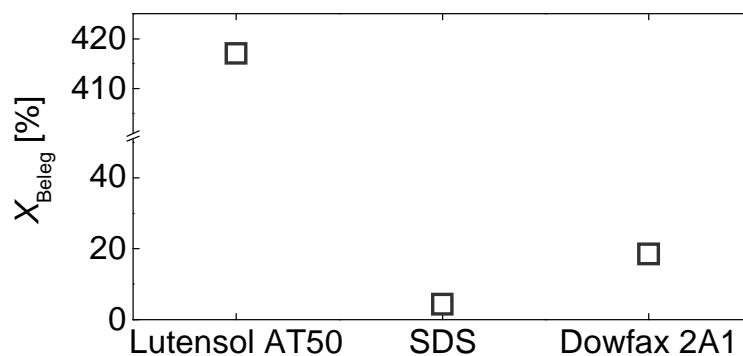


Abbildung 45. Berechnete Belegungsgrade für die drei verwendeten Tenside.

4.4.3. ABHÄNGIGKEIT VON DER MENGE DES TENSIDS

Nicht nur die Art sondern auch die Menge des Tensids kann einen Einfluss auf die Interdiffusion der Polymerketten haben. Die Arbeitshypothese hier war, dass auch bei Verwendung von SDS als Tensid dieses ab einer bestimmten Menge als Barriere gegen Interdiffusion wirken kann. Es wurden Dispersionen mit unterschiedlichem SDS-Gehalt hergestellt und vermessen, die Ergebnisse sind in Abbildung 46 dargestellt. Sowohl bei der zeitlichen Abfolge von Deformation und Interdiffusion Δt als auch bei dem Ausmaß an Interdiffusion ΔP_{NE} bzw. ΔA_2 ist ein klarer Trend mit steigendem SDS-Gehalt zu sehen. Die

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

Interdiffusion findet im Vergleich zur Deformation mit steigendem SDS-Gehalt immer später statt und es tritt mit steigendem SDS-Gehalt mehr Interdiffusion auf. Ab ca. 8% SDS stellt sich bei beiden Datenreihen ein Plateauwert ein.

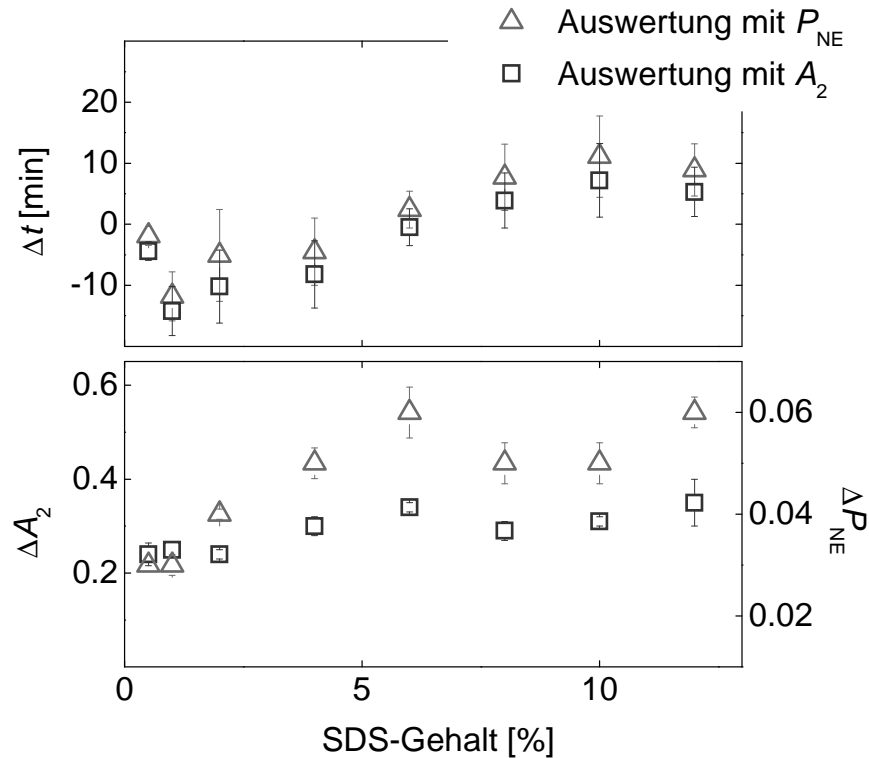


Abbildung 46. Ergebnisse für die Messungen der Proben mit unterschiedlichem SDS-Gehalt für die Auswertemethode mit P_{NE} (Dreiecke) und mit A_2 (Quadrate). Dargestellt sind die zeitliche Abfolge von Deformation und Interdiffusion Δt (oben), die Stufe in A_2 (unten, linke Ordinate) und die Stufe in P_{NE} (unten, rechte Ordinate).

Allerdings wurde über die Zugabe unterschiedlicher Tensidmengen auch die Partikelgröße beeinflusst, wie in Abbildung 35, Kapitel 4.3.3. gezeigt. Abbildung 48 zeigt die gleichen Ergebnisse wie Abbildung 46, in diesem Fall gegen die Partikelgröße aufgetragen. Die Fehlerbalken in Richtung der Abzisse sind auf die unterschiedlichen mittleren hydrodynamischen Partikelradien von Donor- und Akzeptor-markierter Dispersion zurück zu führen (vgl. Abbildung 35 in Kapitel 4.3.3.). Da die Dispersionen mit $\geq 6\%$ SDS jeweils sehr ähnliche Partikelgrößen ergaben, sind im Bereich der kleinen Partikel mehr Daten vorhanden. Es ist ein klarer Trend ersichtlich, dass mit zunehmendem Partikelradius die Interdiffusion im Vergleich zur Deformation früher startet und weniger Interdiffusion stattfindet.

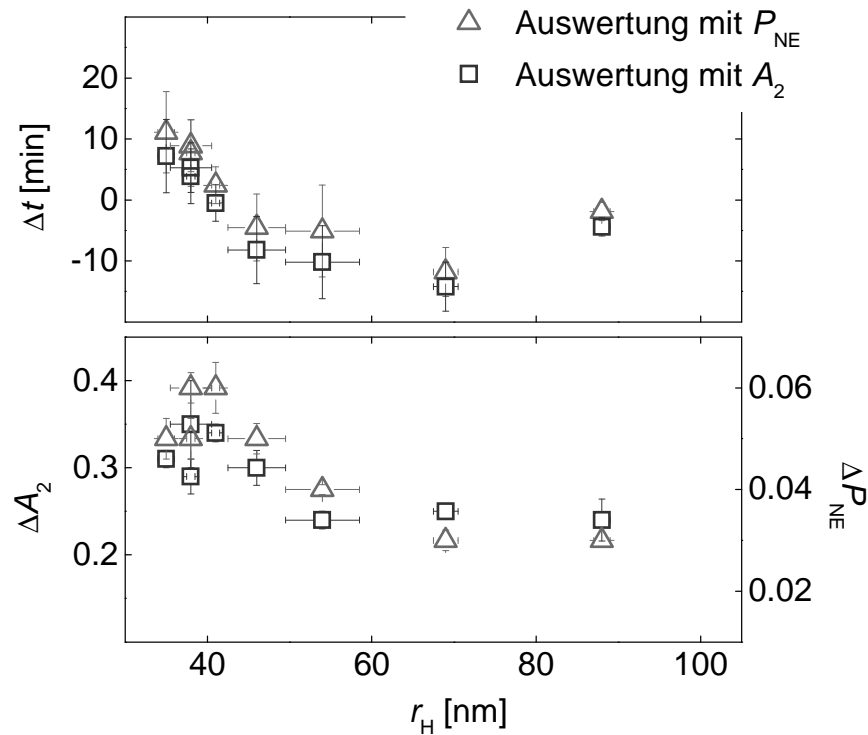


Abbildung 47. Ergebnisse für die Messungen der Proben mit unterschiedlichem SDS-Gehalt aufgetragen gegen den mittleren hydrodynamischen Partikelradius für die Auswertemethode mit P_{NE} (Dreiecke) und mit A_2 (Quadrate). Dargestellt sind die zeitliche Abfolge von Deformation und Interdiffusion Δt (oben), die Stufe in A_2 (unten, linke Ordinate) und die Stufe in P_{NE} (unten, rechte Ordinate).

Um zu testen, ob der beobachtete Trend durch den SDS-Gehalt oder durch die Partikelgröße verursacht wird, wurde eine zweite Messreihe durchgeführt. Dafür wurde je eine Donor- und Akzeptor-markierte Dispersion mit 0.5% SDS hergestellt, aufgeteilt und nachträglich variable Mengen SDS hinzugefügt. Es wurden die gleichen SDS-Gehalte erreicht, wie sie für die Messungen vorher verwendet wurden, ohne die Partikelgröße zu verändern. Wie Abbildung 36 in Kapitel 4.3.3. bestätigt, ändert sich die Partikelgröße nicht. Die Ergebnisse dieser Messreihe sind in Abbildung 48 gezeigt. Es ist kein klarer Trend zu erkennen, wenn der Verlauf mit dem in Abbildung 46 verglichen wird. Somit ist es erwiesen, dass die Trends in den Ergebnissen der Messungen mit vor der Polymerisation zugefügten unterschiedlichen SDS-Gehalten auf unterschiedliche Partikelgrößen und nicht auf das Tensid an sich zurück zu führen sind. Ein Anhaltspunkt dafür ist auch, dass in Abbildung 46 die Trends nicht mehr für hohe SDS-Gehalte gelten. Bei hohen SDS-Gehalten, ab etwa 6% ändert sich die Partikelgröße nicht mehr merklich.

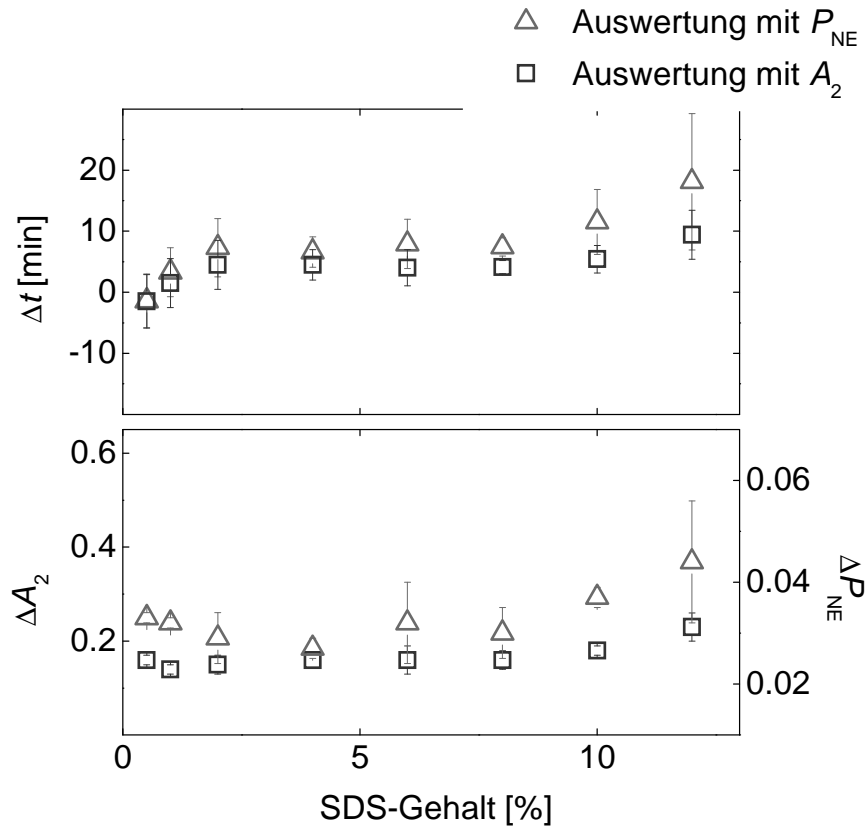


Abbildung 48. Ergebnisse für die Messungen der Proben mit unterschiedlichem SDS-Gehalt, wobei nachträglich mehr SDS zu Dispersionen mit 0.5% SDS hinzugefügt wurde, für die Auswertemethode mit P_{NE} (Dreiecke) und mit A_2 (Quadrate). Dargestellt sind die zeitliche Abfolge von Deformation und Interdiffusion Δt (oben), die Stufe in A_2 (unten, linke Ordinate) und die Stufe in P_{NE} (unten, rechte Ordinate).

Wie in Kapitel 2.2.1. beschrieben, deformieren große Partikel langsamer als kleine. Daher ist die Ursache für die beobachteten Trends wohl nicht frühere Interdiffusion, sondern spätere Partikeldeformation, was die gleiche Verringerung von Δt ergibt. Eine weitere mögliche Erklärung ist, dass die Zwickelphasen zwischen großen Partikeln größer sind als zwischen kleinen. An großen Zwickelphasen wird das Licht stärker gestreut, somit könnte der Effekt auf die Geschwindigkeit der Deformation, wie sie mit Lichtstreuung gemessen wird, auch geometrischer Natur sein. Im Laufe der Arbeit wurden weitere Erkenntnisse gewonnen. Wie im zweiten Teil dieser Arbeit (Kapitel 5.2.2.) erläutert wird, gibt es um die erste Trocknungsfront herum einen Halo, der auf Spannungsdoppelbrechung zurückzuführen ist. Dieser Halo ist ähnlich wie die Dispersion sehr trüb. Der Abstand der Trocknungsfronten voneinander (~ 0.5 mm) ist allerdings kleiner als der Messfleck (~ 2 mm), somit müsste der Halo bereits abgeklungen sein, wenn die Streuung auf nahe Null abfällt. Dies wiederum bedeutet, dass die Partikeldeformation an dem Punkt, an dem die Streuung annähernd Null ist, wie zuvor

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

angenommen, komplett abgeschlossen ist. Das größere Ausmaß an Interdiffusion für kleine Partikel ist auf die in Kapitel 2.2.2. (Abbildung 9) erläuterte größere Grenzfläche zurückzuführen. Es bedeutet nicht, dass die Kohäsion bei kleinen Partikeln besser ist. Große Partikel mit wenig Tensid könnten durch ihre relativ zur Deformation frühere Interdiffusion theoretisch Rissbildung eher verhindern als kleine.

Abbildung 49 zeigt die Ergebnisse für vor der Polymerisation bzw. nachträglich hinzugefügtes SDS für die Auswertung mit der Momentenmethode im direkten Vergleich. Die Werte für ΔP_{NE} für die großen Partikel mit nachträglich hinzugefügtem SDS liegen wie erwartet in demselben Bereich, wie die für die großen Partikel ohne nachträglich hinzugefügtes SDS. Das nachträgliche Hinzufügen von mehr SDS hat folglich keinen messbaren Einfluss auf das Ausmaß an Interdiffusion. Die Werte für Δt hingegen sind für die großen Partikel mit nachträglich hinzugefügtem SDS höher, die Interdiffusion erfolgt mit mehr nachträglich hinzugefügtem SDS also später. Lediglich der Wert für 0.5% SDS liegt im gleichen Bereich. Letzteres entspricht den Erwartungen, da es sich um dieselbe Probe handelt.

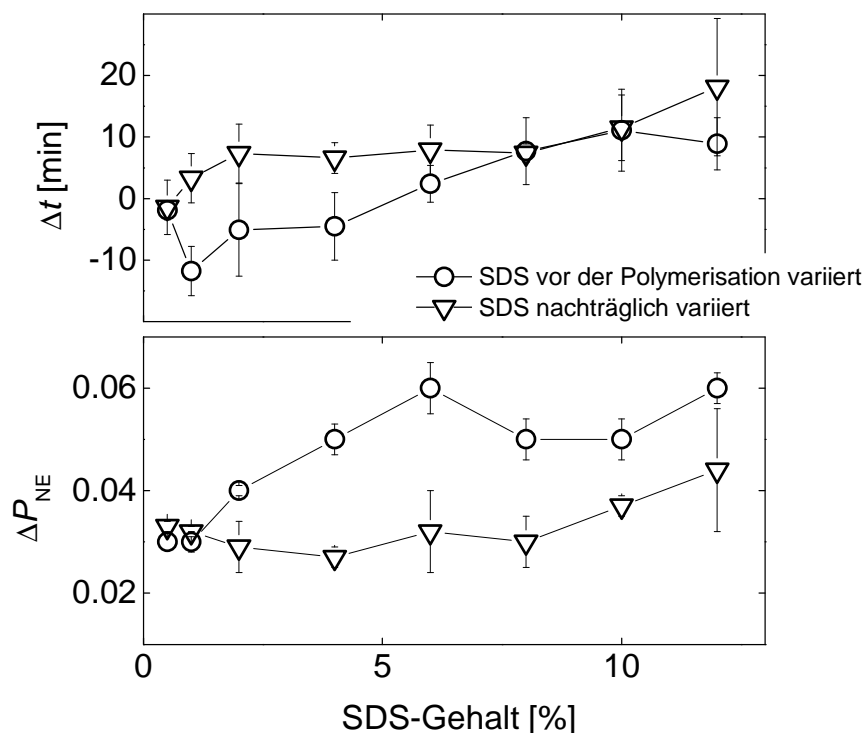


Abbildung 49. Vergleich der Ergebnisse für die Messungen der Proben mit unterschiedlichem SDS-Gehalt, wobei dieser vor der Polymerisation variiert (Kreise) bzw. nachträglich mehr SDS zu Dispersionen mit 0.5% SDS hinzugefügt wurde (Dreiecke), für die Auswertemethode mit P_{NE} . Dargestellt sind die zeitliche Abfolge von Deformation und Interdiffusion Δt (oben) und die Stufe in P_{NE} (unten). Die Linien sind eingetragen, um den jeweiligen Verlauf zu verdeutlichen.

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

Um zu überprüfen, ob es eine Barrierebildung gab, wurden auch hierfür die Belegungsgrade berechnet (vgl. Kapitel 4.4.2.). Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abbildung 50 dargestellt. Für vor der Polymerisation zugefügtes SDS werden Belegungsgrade unter 20% erreicht. Für nachträglich hinzugefügtes SDS steigen die Belegungsgrade stärker an. Dies liegt daran, dass sich hierbei die Partikelgröße und somit die gesamte Partikeloberfläche nicht verändern. Wird viel SDS vor der Polymerisation hinzugefügt, resultieren kleinere Partikel und mehr SDS führt in diesem Fall auch zu einer größeren Oberfläche. Bei 12% SDS, wovon der Großteil nachträglich hinzugefügt wurde, werden bereits mehr als 40% Belegungsgrad erreicht. Unter Einbeziehung der Tatsache, dass für die Berechnung angenommen wurde, dass das Tensid senkrecht auf der Partikeloberfläche steht, wäre es möglich, dass der tatsächliche Belegungsgrad höher ist. Es könnte bei dieser Probe also bereits zu einem leichten Barriereeffekt kommen. Dieser könnte erklären, warum die Interdiffusion bei dieser Probe etwas später stattfindet, als bei den anderen Proben. Es erklärt jedoch nicht, warum mit Ausnahme der Probe mit 0.5% SDS alle in Abbildung 48 aufgeführten Messungen eine spätere Interdiffusion ergaben, als für die Partikel ähnlicher Größe ohne nachträglich hinzugefügtes SDS. Bereits der Wert bei 2% SDS zeigt diese spätere Interdiffusion, was bei einem berechneten Belegungsgrad von 7% nicht durch die Bildung einer Barriere zu erklären sein kann.

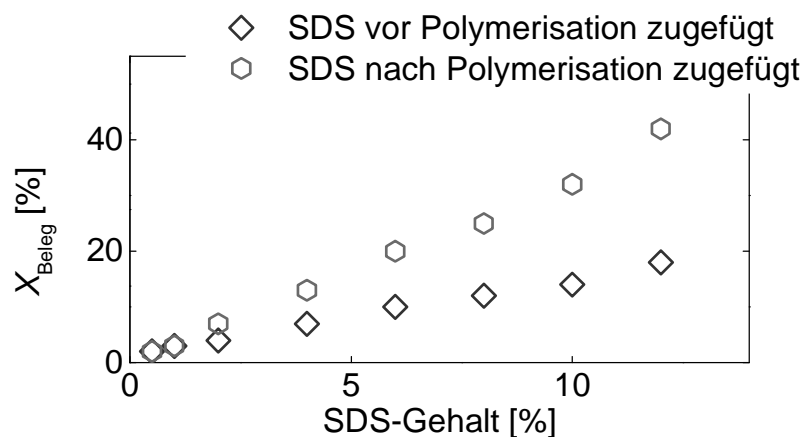


Abbildung 50. Berechnete Belegungsgrade für Dispersionen mit unterschiedlichen Gehalten an SDS. Rauten zeigen die Werte für vor der Polymerisation zugefügtes SDS, Sechsecke zeigen die Werte für Dispersionen, die mit 0.5% SDS hergestellt wurden und denen nachträglich zusätzliches SDS hinzugefügt wurde.

In den Abbildungen 43, 44, 46, 47 und 48 sind die Ergebnisse jeweils für beide Auswertemethoden (die Anpassung mit Gleichung 15, welche zu A_2 führt und die modellfreie Auswertung nach der Momentenmethode, welche zu P_{NE} führt) gezeigt. In Kapitel 4.2.4.

4. Teil I: Dynamik des Trocknungsprozesses

wurden die Vor- und Nachteile beider Methoden bereits erwähnt. Die Ergebnisse aus beiden Auswertemethoden zeigen die gleichen Trends. Allerdings wird bei der Auswertung mit P_{NE} immer ein größeres Δt erhalten als mit A_2 . Die Herangehensweise der beiden Methoden an die Auswertung der Fluoreszenz-Histogramme ist grundlegend unterschiedlich. Wie bereits erwähnt, unterliegt die Anpassung mit Gleichung 15 einem Modell, welches das System nicht vollständig beschreiben kann. Andererseits werden durch diese Anpassung systematische Fehler der Messelektronik nicht berücksichtigt und somit ausgeglichen. Die Momentenmethode wertet die reinen Daten statistisch aus, sie unterliegt keinem Modell, kann jedoch auch systematische Fehler überbewerten. Es gibt zur Zeit keine nahe liegende Erklärung, warum die Momentenmethode zu größeren Δt führt als die Anpassung. Da es im Rahmen dieser Arbeit vor allem um die Trends geht, ist dies jedoch nicht von Relevanz.

5. TEIL II: TROCKNUNGSFRONTEN UND MIKRORISSE

Die Untersuchungen der Trocknungsfronten und der Mikrorisse mit Fischgrätenmorphologie erfolgten, um einen genaueren Einblick in die Entwicklung und die Folgen von Spannungen während der Filmtrocknung zu bekommen. Der Begriff Fischgrätenmorphologie beschreibt dabei die Anordnung der Mikrorisse, die ähnlich zu der von Fischgräten ist (vgl. Abbildung 16). Diese Mikrorisse sind um etwa 45° relativ zur Trocknungsfront gedreht und wechseln nach einer gewissen Länge den Winkel von $+45^\circ$ zu -45° und umgekehrt. Als Mikrorisse werden sie bezeichnet, weil sie sehr viel kleiner sind, als die senkrecht zur Trocknungsfront verlaufenden Makrorisse, von denen jeder einzelne mit dem bloßen Auge gut erkennbar ist. Ob Mikrorisse vorhanden sind, ist oft ebenfalls mit dem bloßen Auge zu sehen, jedoch erscheinen diese dann eher als zusammenhängende, schimmernde Fläche. Sie sind nur in großer Zahl und bei richtiger Beleuchtung gut zu erkennen.

5.1. EXPERIMENTELLE METHODEN

Die Dispersionen wurden wie in Kapitel 4.2.1. beschrieben, allerdings ohne Farbstoffe, hergestellt. Tabelle 3 zeigt die für diese Untersuchungen verwendeten MMA/BA-Verhältnisse und die mit Gleichung 14 berechneten Glastemperaturen T_g . Alle Angaben in % sind Massenanteile bezogen auf die Gesamtmonomermasse (MMA, BA und AA). Alle Dispersionen wurden, soweit nicht anders erwähnt, mit 2% SDS hergestellt und hatten einen Feststoffgehalt von 25%.

Tabelle 3. Für die Untersuchung der Trocknungsfronten und Mikrorisse verwendete Zusammensetzungen.

MMA %	BA %	AA %	T_g °C
39.5	59	1.5	-10
54	44.5	1.5	12
59	39.5	1.5	20

5. Teil II: Trocknungsfronten und Mikrorisse

Um die verschiedenen Trocknungsfronten und die Bildung der in Kapitel 2.3.1. vorgestellten Mikrorisse mit Fischgrätenmorphologie zu untersuchen, wurde vor allem Mikroskopie eingesetzt. Die trocknenden Filme wurden mit Lichtmikroskopie (meist Auflicht) und Polarisationsmikroskopie untersucht, ein trockener Film zusätzlich mit konfokaler Mikroskopie. Das verwendete Auflichtmikroskop war ein Stereomikroskop von Will Wetzlar. Die trocknenden Filme wurden mit einer Lichtleiterlampe (KL 1500 LCD von Schott) in verschiedensten Winkeln beleuchtet. Als Durchlicht- und Polarisationsmikroskop wurde das Axioplan von Zeiss eingesetzt. Das verwendete konfokale Mikroskop war vom Typ DM IRBE der Firma Leica Microsystems, der konfokale Scanner war ein Leica TCS SP2.

Die Filme wurden überwiegend bei Raumtemperatur (18 – 23 °C) hergestellt. Für die Untersuchungen der Mikrorisse in Abhängigkeit von der Temperatur wurden einige Filme auf einer Filmbank hergestellt, wie sie in Kapitel 2.2. für die Bestimmung der Mindestfilmbildungstemperatur vorgestellt wurde. Für diese Untersuchungen wurden die Filme auf Deckgläser aufgetragen, welche auf die Filmbank gelegt wurden. Die Filme wurden nicht direkt auf die Filmbank aufgetragen, da sie dann für die mikroskopischen Betrachtungen wieder abgelöst werden müssten und der Ablöseprozess die Filme verändern bzw. zerstören kann. Da die Deckgläser dünner ($\sim 170 \mu\text{m}$) als die sonst verwendeten Objektträger (1.0-1.2 mm) sind, wurde gewährleistet, dass auf den Deckgläsern die gleiche Temperatur wie auf der Filmbank herrschte. Auch für diese Untersuchungen wurde ein Bereich von $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ mit Klebeband abgeklebt, um die Filmdicke berechnen zu können. Die Deckgläser mussten vor der Verwendung allerdings hydrophilisiert werden, da sie hydrophober sind als die sonst verwendeten Objektträger und somit nicht gut genug von den Dispersionen benetzt werden. Das Verfahren der Hydrophilisierung ist in Anhang 9.6. beschrieben.

5.2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.2.1. MIKRORISSE MIT FISCHGRÄTENMORPHOLOGIE

Die Mikrorisse wurden in Abhängigkeit von der Temperatur und der Filmdicke untersucht. Für die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit wurden die Filme, wie in Kapitel 5.1. erwähnt, auf einer Filmbank entlang eines Temperaturgradienten verfilmt und anschließend durch das Durchlichtmikroskop die Mikrorisse fotografiert. Abbildung 51 zeigt Beispiele solcher Fotos für eine Dispersion mit einer berechneten Glasstemperatur von 12 °C, deren Filme bei Raumtemperatur keine makroskopischen Risse, jedoch im gesamten Film Mikrorisse zeigten, bei Trocknungstemperaturen von 22 °C, 32 °C und 36 °C. Die berechnete trockene Filmdicke betrug 67 µm. Ab 30 °C sind nicht mehr im gesamten Film Mikrorisse zu erkennen. Die Mikrorisse werden mit zunehmender Temperatur weniger und sind nur noch am Rand des Films vorhanden, was in Abbildung 51 rechts gut zu erkennen ist. Filme wurden bei Temperaturen bis 58 °C gebildet, in allen diesen Filmen waren noch Mikrorisse erkennbar, wenn auch nur vereinzelt am Rand des Films.

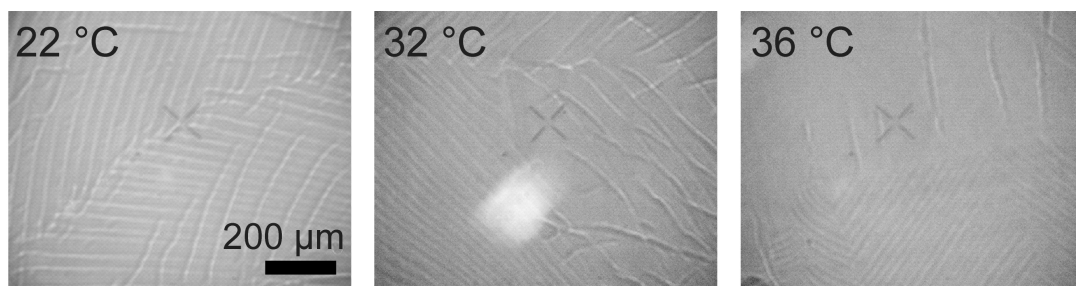


Abbildung 51. Fotos einer Dispersion mit einer berechneten Glasstemperatur von 12 °C, welche auf der Filmbank getrocknet wurde, durch ein Durchlichtmikroskop fotografiert. Die Temperaturen, bei denen getrocknet wurde, sind jeweils angegeben.

Analoge Untersuchungen wurden mit einer Dispersion durchgeführt, welche eine berechnete Glasstemperatur von 20 °C aufweist und somit bei Raumtemperatur Risse bildet. Fotos von vier ausgewählten Filmen sind in Abbildung 52 gezeigt. Die berechnete trockene Filmdicke betrug 28 µm. Unterhalb von 30 °C zeigen die Filme Risse, wobei sich der Abstand zwischen den Rissen mit steigender Temperatur vergrößert, wie in Abbildung 52 oben zu erkennen ist. Alle Filme, die unterhalb von 43 °C getrocknet wurden, zeigen im gesamten Film Mikrorisse, welche mit dem Mikroskop gut zu erkennen sind. Die Filme, welche bei hohen Temperaturen getrocknet wurden, zeigen starke Faltenbildung in der Mitte, welche vermutlich auf die sehr schnelle Trocknung von weniger als einer Minute

5. Teil II: Trocknungsfronten und Mikrorisse

zurückzuführen sind. Eine hohe Verdampfungsrate führt zu einer großen PÉCLET-Zahl (vgl. Kapitel 2.2.1.). Bei einer großen PÉCLET-Zahl ist, wie in Abbildung 6 dargestellt, mit Hautbildung zu rechnen, welche wiederum häufig zu der Bildung von Falten führt.

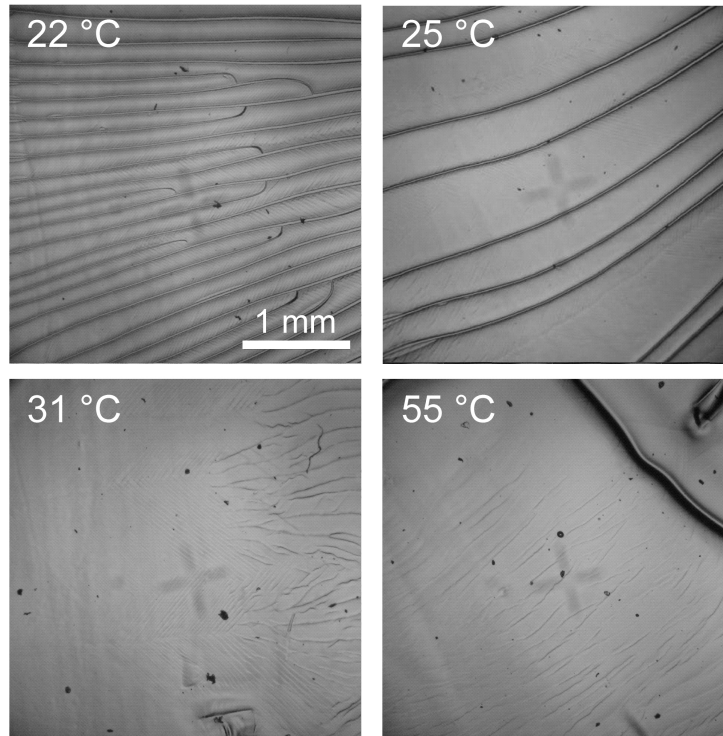


Abbildung 52. Fotos einer Dispersion mit einer berechneten Glas-temperatur von 20 °C, welche auf der Filmbank getrocknet wurde, durch ein Durchlichtmikroskop fotografiert. Die Temperaturen, bei denen getrocknet wurden, sind jeweils angegeben.

Es zeigt sich, dass die Bildung der Mikrorisse von der Temperatur bzw. der Glas-temperatur des Polymers abhängig ist. Bei höheren Trocknungstemperaturen sind weniger Mikrorisse zu erkennen, sie weichen immer mehr an den Rand des Films zurück. Die Temperaturabhängigkeit ist ein Hinweis darauf, dass die Mikrorisse durch Spannungen im Film entstehen. Bei höherer Trocknungstemperatur bzw. niedrigerer Glas-temperatur können die während der Trocknung auftretenden Spannungen im viskoelastischen Material ohne Rissbildung abgebaut werden. Warum die Mikrorisse bei höheren Temperaturen nur noch am Rand entstehen, ist nicht geklärt. Die makroskopischen Risse hingegen sind bei höheren Temperaturen nur in der Mitte des Films vorhanden.

Die Bildung von makroskopischen Rissen ist, wie in Kapitel 2.3.1. erläutert, von der Filmdicke abhängig. Es stellt sich die Frage, ob die Bildung der Mikrorisse ebenfalls von der Filmdicke abhängt. Abbildung 53 zeigt Fotos einer Dispersion mit einer berechneten Glas-temperatur von 12 °C, welche bei 26 °C getrocknet wurde, bei verschiedenen Filmdicken.

5. Teil II: Trocknungsfronten und Mikrorisse

Alle Filme zeigen Mikrorisse, sie werden mit steigender Filmdicke nur unregelmäßiger und welliger.

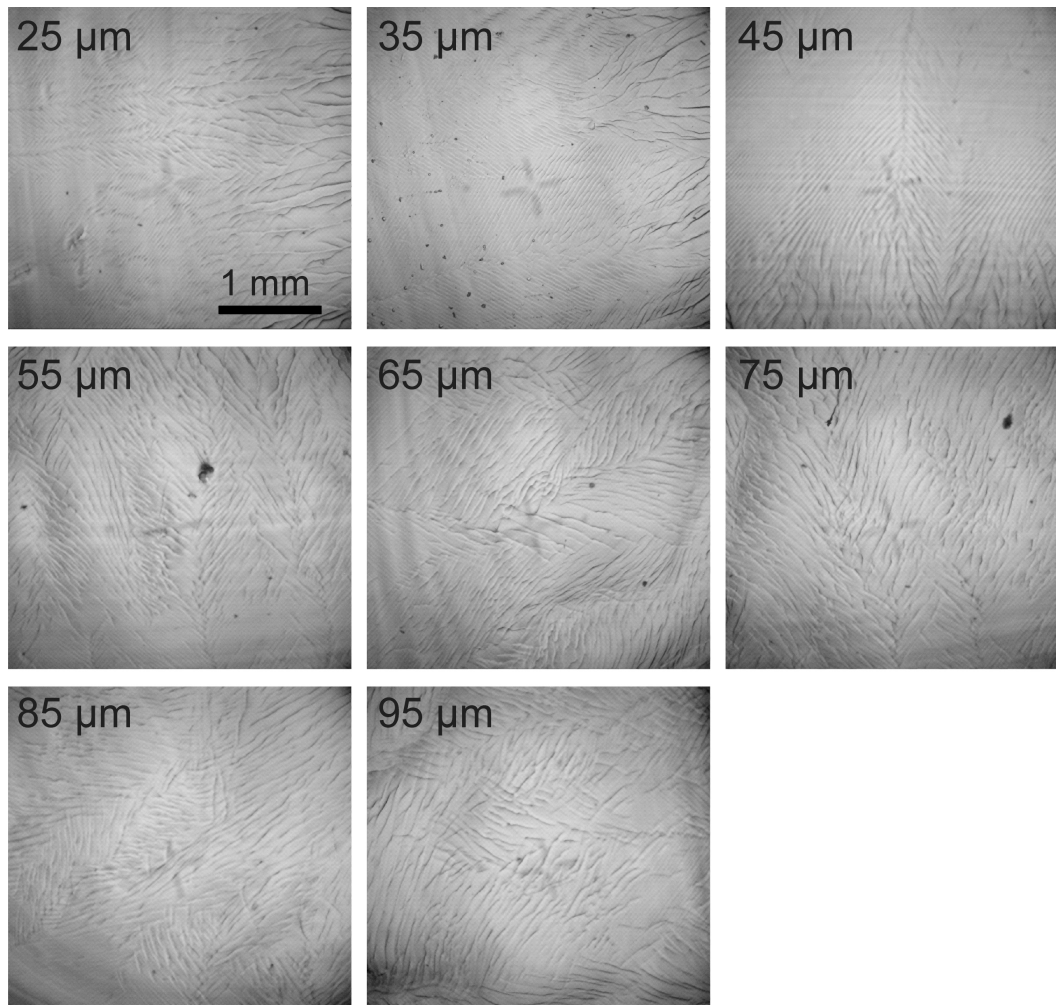


Abbildung 53. Fotos einer Dispersion mit einer berechneten Glas temperatur von 12 °C, welche bei 26 °C getrocknet wurde, durch ein Durchlichtmikroskop fotografiert. Die berechneten trockenen Filmdicken sind jeweils angegeben.

Dass die Scherbänder bei unterschiedlichen Filmdicken auftreten, legt nahe, dass es sich dabei um ein Oberflächenphänomen handelt. Um dies zu überprüfen, wurde ein trockener Film mit einer berechneten Glas temperatur von 12 °C und einer berechneten trockenen Filmdicke von 33 µm mit dem konfokalen Mikroskop untersucht. Abbildung 54 zeigt ein 3D-Bild einer Kreuzung von Mikrorissen. Die Kantenlänge des Ausschnitts beträgt 150 µm. Die 3D-Abbildung wurde erstellt, indem ein Stapel von horizontalen Bildern (d.h. parallel zu der Ebene des Substrats) aufgenommen wurde. Das Programm Leica Confocal Software bestimmte für jeden Pixel das Bild mit der höchsten Intensität und betrachtete dies als die Grenzfläche zwischen Film und Luft. Die Höheninformation wurde aus dem vertikalen

5. Teil II: Trocknungsfronten und Mikrorisse

Abstand der Bilder voneinander gewonnen. Es ist zu erkennen, dass die Mikrorisse nur wenige Mikrometer in den Film hinein reichen.

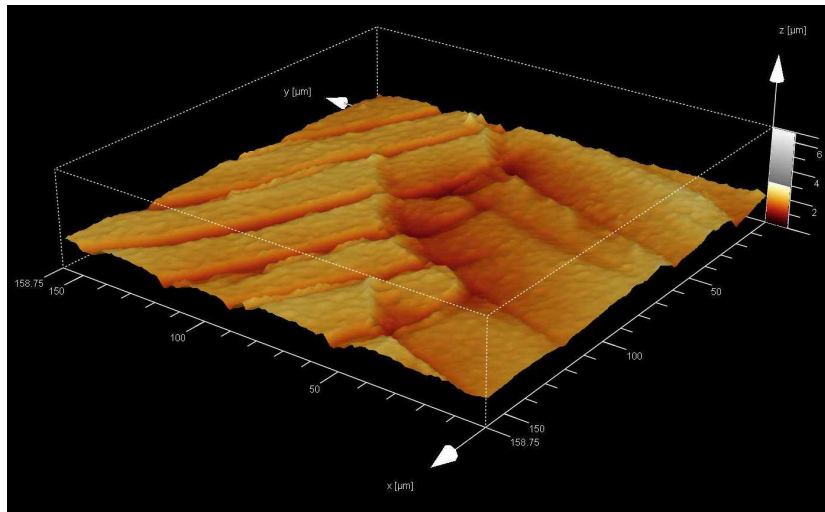


Abbildung 54. 3D-Bild einer Kreuzung von Mikrorissen aufgenommen mit dem konfokalen Mikroskop. Die Kantenlänge beträgt $50\text{ }\mu\text{m}$.

Um einen genauen Wert für die Tiefe der Mikrorisse zu erhalten, wurden vertikale Bilder (d.h. senkrecht zur Ebene des Substrats) aufgenommen. Eines ist in Abbildung 55 gezeigt. Die Filmdicke an der beobachteten Stelle weicht mit $36\text{ }\mu\text{m}$ nur leicht von dem berechneten Wert ab. Die stark streuende Schicht an der Film-Luft-Grenzfläche ist auf die Mikrorisse zurückzuführen, sie hat eine Dicke von $7\text{ }\mu\text{m}$. Somit ist erwiesen, dass es sich bei den Mikrorissen um ein Oberflächenphänomen handelt.

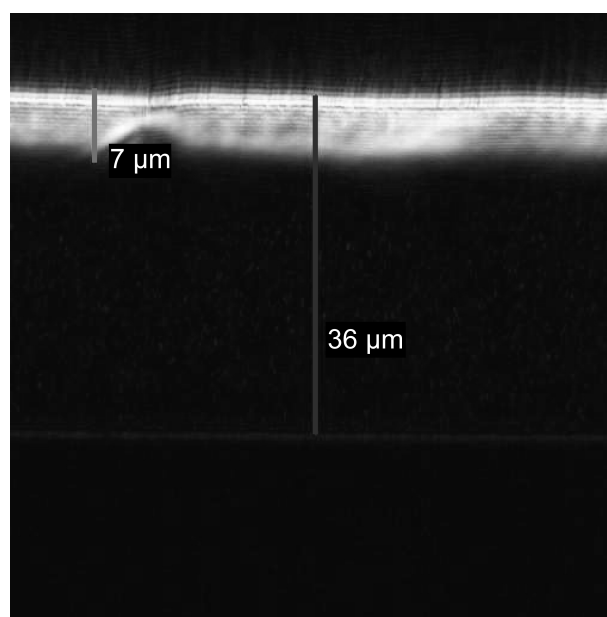


Abbildung 55. Bild des Filmes mit einer berechneten Dicke von $33\text{ }\mu\text{m}$, senkrecht zur Ebene des Substrats, aufgenommen mit dem konfokalen Mikroskop.

5. Teil II: Trocknungsfronten und Mikrorisse

Die Frage, die sich nun stellt, ist, wie diese Mikrorisse in Latex-Filmen entstehen. Wie in Kapitel 5.2.2. gezeigt werden wird, entstehen sie bereits an der ersten von drei Trocknungsfronten, wenn sich noch Wasser in den Zwischenräumen zwischen den aggregierten Partikeln befindet. Solche Strukturen sind von porösen Substanzen bekannt, wie in Kapitel 2.3.1. beschrieben. Wird ein poröser Film einer lateralen Spannung ausgesetzt, so sind die Brücken (das Material zwischen den Hohlräumen) am stärksten beansprucht. Im Bereich dieser Brücken wirken lokal große Deformationen auf das Material. Um die Spannung abzubauen, gibt es zwei Möglichkeiten. In Abbildung 56 oben ist eine Dehnung des Materials entlang der Richtung der Spannung dargestellt, also im Falle von Latex-Filmen entlang der Trocknungsfront. In diesem Fall muss Arbeit gegen den YOUNG-Modul geleistet werden. Der YOUNG-Modul ist bei großen Deformationen in polymeren Systemen sehr groß. Eine andere Möglichkeit ist die Scherung der Brücken, wobei diese um 45° zur Richtung der Spannung (der Trocknungsfront) und somit auch um 45° zur Trocknungsrichtung gedreht werden. Dies ist in Abbildung 56 unten dargestellt. In diesem Fall muss Arbeit gegen den Schermodul geleistet werden, welcher bei großen Deformationen beträchtlich kleiner als der YOUNG-Modul ist. Die Scherung in einem Winkel von abwechselnd $+45^\circ$ und -45° führt makroskopisch zu der gleichen Netto-Dehnung des Materials parallel zur Trocknungsfront, wie die in Abbildung 56 oben dargestellte Dehnung. Die Darstellung in Abbildung 56 ist eine Vereinfachung, näheres dazu kann der Literatur entnommen werden.⁷⁵⁻⁷⁸

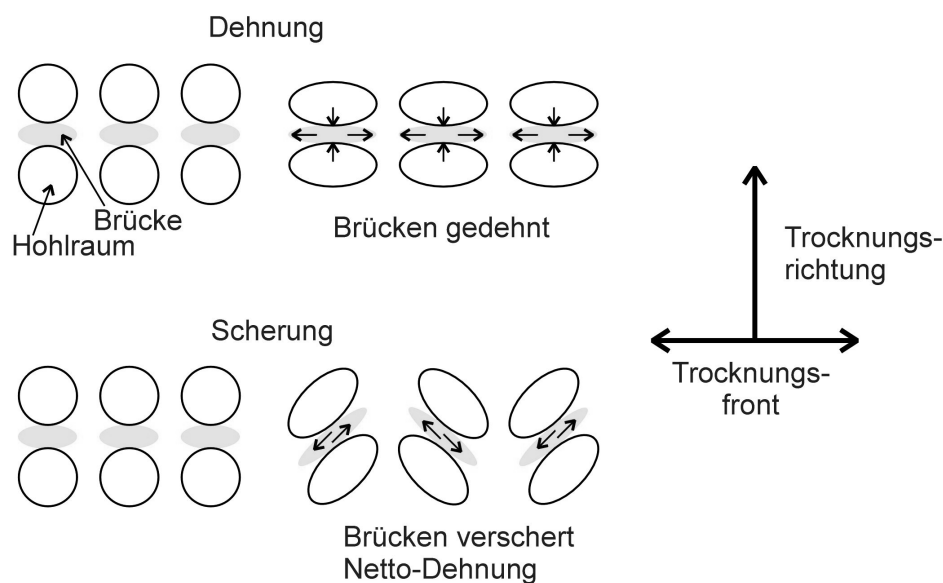


Abbildung 56. Erläuterung der Entstehung von Mikrorissen.

5. Teil II: Trocknungsfronten und Mikrorisse

Abbildung 57 zeigt, warum es sich bei den Mikrorissen um ein Oberflächenphänomen handelt. Es ist ein Latex-Film im Querschnitt (senkrecht zur Substrat-Ebene) mit einem Mikroriss schematisch dargestellt. An der Oberfläche und auch an der Rissspitze (gestrichelte Ellipse) verdampft das Wasser. Dies führt zu einem Transport von Wasser dorthin. An der Rissspitze akkumuliert sich Wasser, wodurch der Kapillardruck (welcher zu Spannungen führt) an der Rissspitze reduziert wird. Der Prozess der Mikrorissbildung ist somit in den Film hinein selbstbegrenzend.

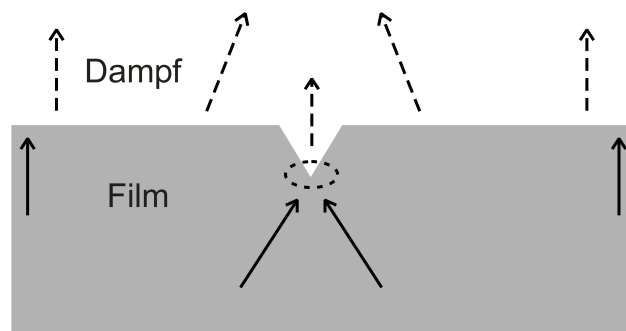


Abbildung 57. Schematische Darstellung des Querschnitts eines Latex-Films mit Mikroriss zur Erläuterung der Mikrorisse als Oberflächenphänomen.

5.2.2. TROCKNUNGSFRONTEN

Wie bereits in Kapitel 2.2.3. erläutert, gibt es bei der lateralen Filmtrocknung mehrere Trocknungsfronten. Literaturbekannt sind die verschiedenen Fronten für harte Partikel, welche nicht komplett verfilmen, da sie sich nicht deformieren können und keine Interdiffusion stattfinden kann. Auch bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Dispersionen mit weichen, filmbildenden Partikeln sind jedoch mehrere Fronten zu erkennen, wie Abbildung 58 zeigt. In der Mitte ist der Film noch trüb und nass, außen klar und trocken. Dazwischen befinden sich zwei Übergangsbereiche. Nach der ersten Trocknungsfront wird der Film klar, nach der zweiten Front wird er allerdings wieder stark trüb. Dieser zweite trübe Bereich wird im Folgenden als Halo bezeichnet. Der Halo endet an einer dritten Trocknungsfront, welche nicht so scharf begrenzt ist wie die ersten beiden.

5. Teil II: Trocknungsfronten und Mikrorisse

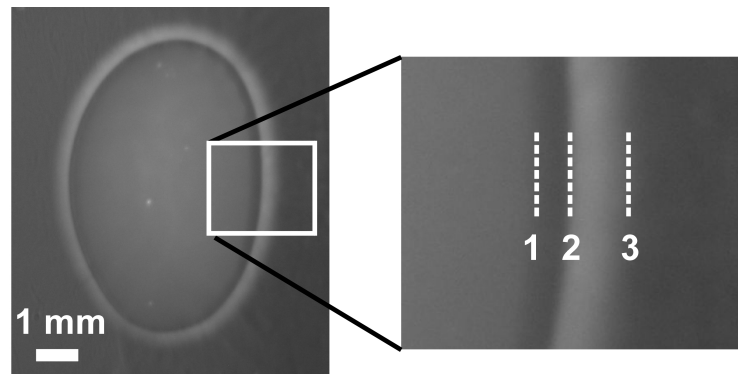


Abbildung 58. Bild eines trocknenden Filmes mit einer berechneten Glasktemperatur von 12 °C (links) und ein vergrößerter Ausschnitt dieses Bilds (rechts). Die Trocknungsfronten sind zur Verdeutlichung markiert.

Wird ein harter Film (berechnete Glasktemperatur: 20 °C) während der Trocknung durch ein Durchlichtmikroskop betrachtet, sind ebenfalls 3 Fronten zu erkennen (Abbildung 59). Der Halo ist in diesen Fotos nicht zu erkennen, allerdings ist bei einem harten Film wie diesem zusätzlich eine Rissbildungsfront zu sehen. Gut zu erkennen ist, dass die in Kapitel 5.2.1. beschriebenen Mikrorisse bereits an der ersten Front entstehen.

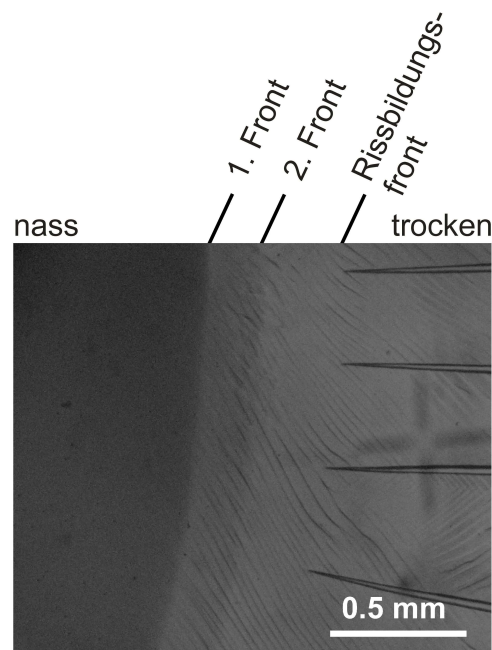


Abbildung 59. Foto eines trocknenden Filmes mit einer berechneten Glasktemperatur von 20 °C, durch ein Durchlichtmikroskop fotografiert.

Abbildung 60 zeigt denselben Film, wie Abbildung 59 durch gekreuzte Polarisatoren betrachtet. Durch die gekreuzten Polarisatoren wird die Spannungsdoppelbrechung sichtbar gemacht. Die Bereiche des trocknenden Films, welche unter Spannung stehen, sind hell. Es ist klar erkennbar, dass die Spannungsdoppelbrechung erst nach der zweiten Front entsteht

5. Teil II: Trocknungsfronten und Mikrorisse

und nach der Rissbildungsfront langsam abklingt. Die Ränder der Risse erscheinen dunkler, da durch die Rissbildung ein Großteil der Spannung abgebaut wurde.

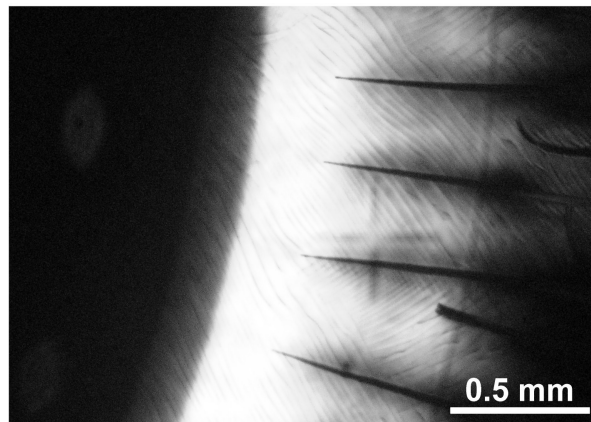


Abbildung 60. Foto eines trocknenden Films mit einer berechneten Glasktemperatur von 20 °C, durch ein Polarisationsmikroskop fotografiert.

Wird ein trocknender harter Film nun unter dem Auflichtmikroskop betrachtet, so ist es möglich, den Halo und die Risse gleichzeitig sichtbar zu machen. Dies ist in Abbildung 61 gezeigt. Die makroskopischen Risse entstehen etwa am äußeren Ende des Halo.

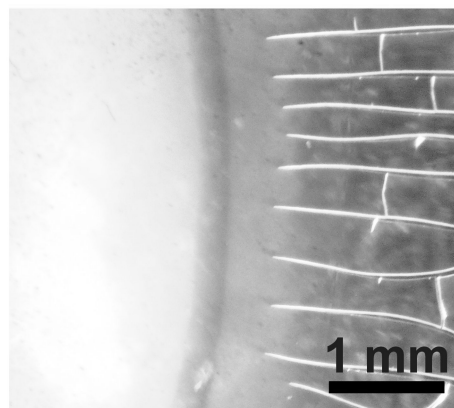


Abbildung 61. Foto eines trocknenden Films mit einer berechneten Glasktemperatur von 20 °C, durch ein Auflichtmikroskop fotografiert.

Wird die Lichtquelle bewegt, so können an den ersten beiden Trocknungsfronten Reflektionen erzeugt werden, wie sie in Abbildung 62 zu sehen sind. Um die Mikrorisse und die Reflektionen gleichzeitig sichtbar zu machen, wurden in diesem Fall zwei Lichtquellen eingesetzt.

5. Teil II: Trocknungsfronten und Mikrorisse

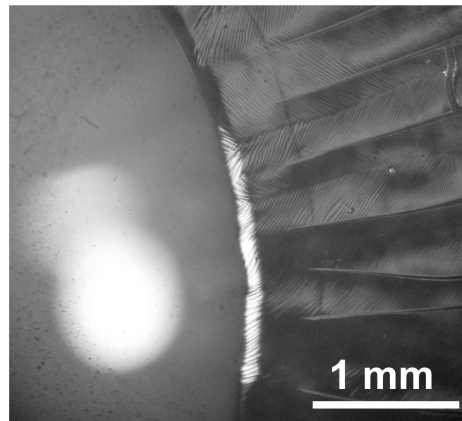


Abbildung 62. Foto eines trocknenden Films mit einer berechneten Glasktemperatur von 20 °C, durch ein Auflichtmikroskop in Reflektion fotografiert.

Wie die Reflektionen an den beiden Trocknungsfronten zustande kommen, zeigt Abbildung 63. Die Lampe wird so positioniert, dass das Licht an beiden Trocknungsfronten reflektiert wird. Die grauen Bereiche deuten dabei die trüben Bereiche des Films an.

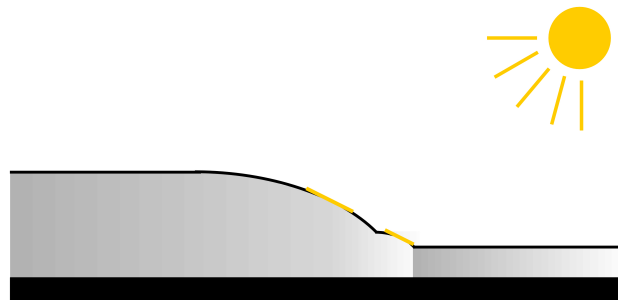


Abbildung 63. Schematische Darstellung der ersten beiden Trocknungsfronten im Querschnitt mit Lichtquelle und Reflektionen an den Fronten (gelb). Die grauen Bereiche deuten die trüben Bereiche an.

Um ein Modell zu entwickeln, welches diese drei Fronten erklärt, wurden andere Dispersionen während der Trocknung beobachtet. Zunächst wurde eine Dispersion mit sehr weichen Partikeln (berechnete Glasktemperatur -10 °C) während der Trocknung fotografiert. Abbildung 64 zeigt Fotos eines solchen trocknenden Films in Streuung (links) und Reflektion (rechts). Zur Verdeutlichung sind in diese Fotos die Höhenprofile des Films eingezeichnet. Auch hier sind klar drei Fronten zu erkennen, die erste, nach der der Film klar wird, die zweite, nach der er wieder stark trüb wird und die dritte, an der der Halo endet.

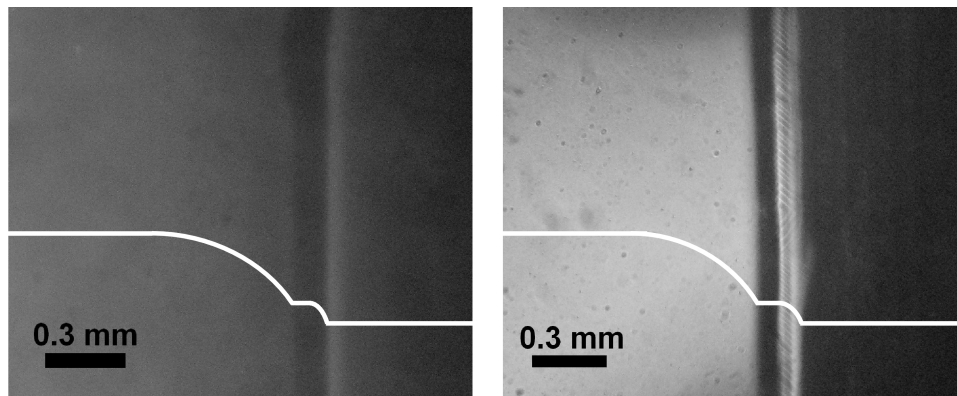


Abbildung 64. Fotos des Randes eines trocknenden Films mit einer berechneten Glasktemperatur von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, durch ein Auflichtmikroskop fotografiert, links: Streulicht, rechts: Reflektion. Zur Verdeutlichung der Fronten ist das Höhenprofil des Films jeweils eingezeichnet.

In den Arbeiten von GOEHRING, CLEGG und ROUTH (vgl. Kapitel 2.2.3.) wird die erste Trocknungsfront bei der Verfilmung von sehr harten Partikeln mit einer Ordnung der Partikel ohne Partikelkontakt erklärt. Dies sollte bei Dispersionen mit sehr breiter Partikelgrößenverteilung nicht mehr zu sehen sein, wie Abbildung 65 verdeutlicht. Links sind monodisperse Partikel dargestellt, welche sich an einer ersten Front ordnen und an einer zweiten Front aggregieren. Rechts daneben ist der gleiche Ausschnitt für eine breite Partikelgrößenverteilung dargestellt. Da sich die Partikel einer solchen Dispersion nicht regelmäßig anordnen können, gibt es in diesem Bereich nur eine Front.

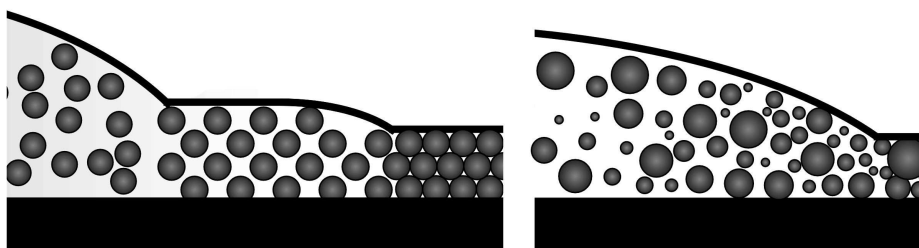


Abbildung 65. Schematische Darstellungen eines trocknenden Films im Querschnitt bei schmaler Partikelgrößenverteilung mit zwei Trocknungsfronten (links) und bei breiter Partikelgrößenverteilung mit nur einer Trocknungsfront (rechts).

Eine Dispersion mit sehr breiter Partikelgrößenverteilung sollte nur die zweite der ersten beiden Trocknungsfronten zeigen. Um eine Dispersion mit sehr breiter Partikelgrößenverteilung herzustellen, wurde nur 1% SDS eingesetzt und die Ultraschallzeit auf 15 s reduziert. Abbildung 66 zeigt die Partikelgrößenverteilungen der für die Abbildungen 59 bis 62 verwendeten Dispersion, welche 2% SDS enthielt und für 4 min mit Ultraschall behandelt wurde (dicke Linie) und der Dispersion, welche nur 15 s mit Ultraschall behandelt wurde

5. Teil II: Trocknungsfronten und Mikrorisse

(dünne Linie). Es ist klar zu sehen, dass mit weniger Tensid und kürzerer Ultraschallbehandlung eine deutlich breitere Partikelgrößenverteilung erhalten werden konnte.

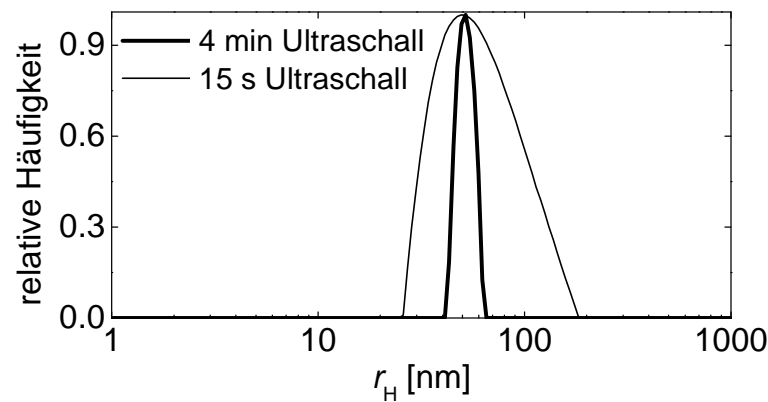


Abbildung 66. Partikelgrößenverteilungen für eine Dispersion, welche mit 2% SDS und 4 min Ultraschall hergestellt wurde (dicke Linie) und einer Dispersion, welche mit 1% SDS und nur 15 s Ultraschall hergestellt wurde (dünne Linie).

Auch von der Dispersion mit sehr breiter Partikelgrößenverteilung wurden Fotos während der Trocknung unter dem Auflichtmikroskop und dem Polarisationsmikroskop gemacht. Die Fotos sind in Abbildung 67 gezeigt. Es sind auch bei der Trocknung der Dispersion mit sehr breiter Partikelgrößenverteilung klar drei Fronten zu erkennen. Höchstwahrscheinlich ist auch die schmale Partikelgrößenverteilung bereits zu breit, um eine Ordnung der Partikel zu ermöglichen. Es muss also eine andere Erklärung für die Fronten bei den in dieser Arbeit verwendeten Systemen geben.

5. Teil II: Trocknungsfronten und Mikrorisse

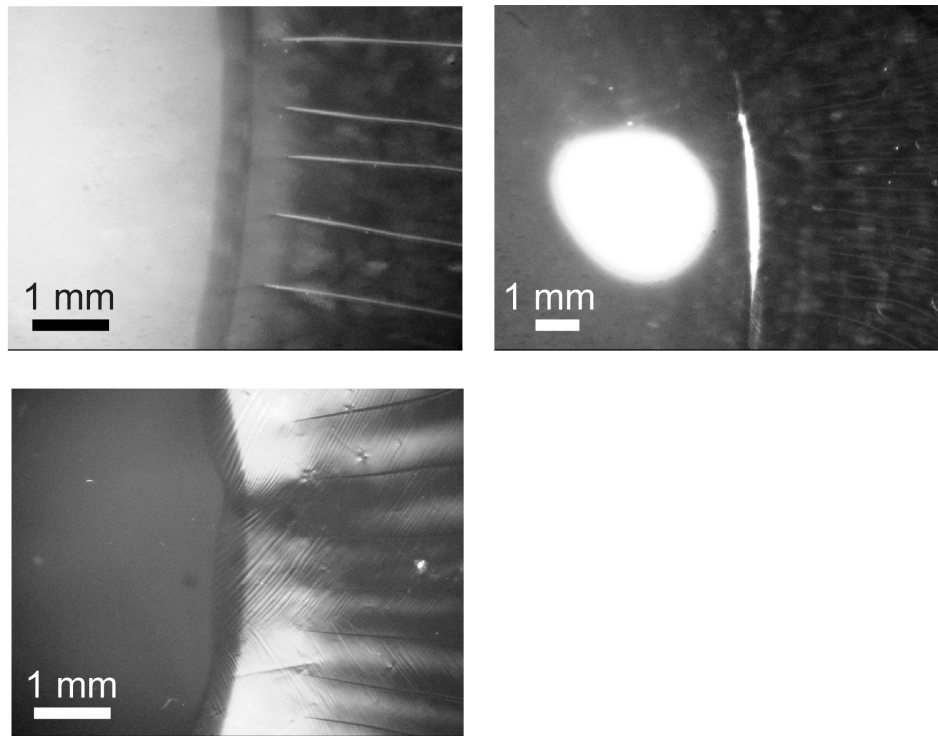


Abbildung 67. Fotos eines trocknenden Films mit einer berechneten Glasktemperatur von 20 °C und einer breiten Partikelgrößenverteilung, durch ein Auflichtmikroskop fotografiert, oben links: Streulicht, oben rechts: Reflektion, unten: durch ein Polarisationsmikroskop fotografiert.

Weiterhin wurde eine Dispersion mit einer berechneten Glasktemperatur von 20 °C, 40% Feststoffgehalt und 2% Dowfax 2A1 als Tensid während der Trocknung fotografiert. Wie in Abbildung 68 zu sehen ist, zeigt auch diese Probe alle Trocknungsfronten. Folglich ist deren Entstehung nicht ausschlaggebend von dem verwendeten Tensid oder dem Feststoffgehalt der Probe abhängig. In diesem Fall sind keine Risse zu sehen, da diese erst in der Mitte des Films entstanden und die Aufnahmen zu Beginn der Trocknung gemacht wurden. Die Verwendung von Dowfax 2A1 anstatt SDS als Tensid scheint folglich Rissbildung eher vermeiden zu können.

5. Teil II: Trocknungsfronten und Mikrorisse

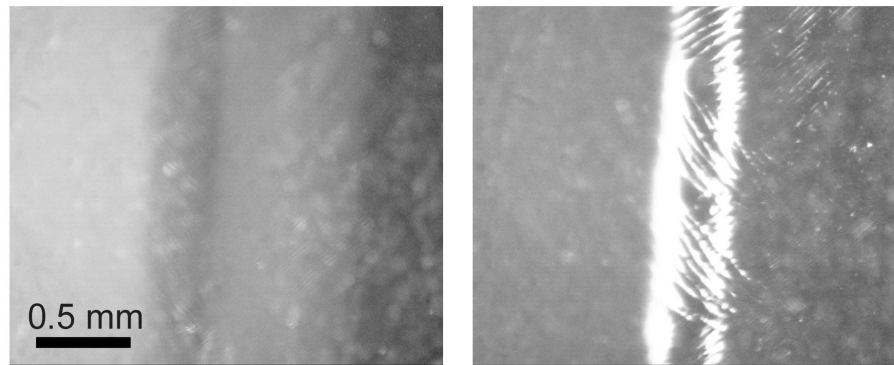


Abbildung 68. Fotos eines trocknenden Films mit einer berechneten Glasktemperatur von 20 °C, Dowfax 2A1 als Tensid und einem Feststoffgehalt von 40%, durch ein Auflichtmikroskop fotografiert, links: Streulicht, rechts: Reflektion.

Wie in den Abbildungen 59, 60, 62, 67 und 68 zu erkennen ist, entstehen die Mikrorisse bereits an der ersten Trocknungsfront. Für deren Entstehung muss bereits eine Spannung im Material vorhanden sein. Solch eine Spannung ist nur mit Kontakt zwischen den Partikeln zu erklären. Weiterhin zeigen sowohl Partikel mit schmaler als auch mit breiter Partikelgrößenverteilung diese erste Front, was ebenfalls dafür spricht, dass an dieser Front die Partikel in Kontakt kommen und sich nicht nur ordnen. An der zweiten Front entstehen die Spannungsdoppelbrechung und der Halo. Dies weist darauf hin, dass an dieser Front die Spannung noch einmal stark ansteigt. Die nahe liegende Erklärung hierfür ist, dass an der zweiten Front die Zwischenräume verschwinden und die Partikeldeformation somit abgeschlossen ist. An der dritten Front entstehen die Makrorisse und der Halo klingt ab.

Abbildung 69 zeigt schematisch, was an den ersten beiden Trocknungsfronten passiert. An der ersten Front treten die Partikel diskontinuierlich in Kontakt miteinander. Da hierfür die Abstoßungskräfte überwunden werden müssen, geschieht dies sprunghaft. Die wassergefüllten Zwischenräume sind so klein, dass an ihnen das Licht nicht mehr sichtbar gestreut wird und der Film klar erscheint. An der zweiten Trocknungsfront kollabieren die Zwischenräume zwischen den Partikeln. Es wird davon ausgegangen, dass die Zwischenräume noch Wasser enthalten. Sie schrumpfen durch den Kapillardruck (vgl. Kapitel 2.2.1., Gleichung 1) und werden unterhalb einer kritischen Größe rund. Dabei sind die Zwischenräume keine einzelnen kugelförmigen Räume, sondern eher zylindrische Kanäle, welche miteinander verbunden sind. Der Prozess des Schrumpfens der Zwischenräume ist selbstbeschleunigend. Die treibende Kraft ist wie erwähnt der Kapillardruck. Dieser führt dazu, dass die Partikel zusammengedrückt werden und die Zwischenräume schrumpfen. Je kleiner die Zwischenräume sind, desto größer ist wiederum der Kapillardruck. Dies führt letztendlich zum Kollaps der Zwischenräume, wobei das Wasser aus diesen in Richtung der ersten Trocknungsfront

5. Teil II: Trocknungsfronten und Mikrorisse

gedrückt wird. Dies ist in Abbildung 69 als Pfeil dargestellt (von rechts nach links). Es findet jedoch ebenfalls der in Kapitel 2.2.3. erwähnte Fluss von innen nach außen (hier von links nach rechts) statt, welcher zur Entstehung der Trocknungsfront führt. Der senkrechte Pfeil deutet das Verdampfen des Wassers an.

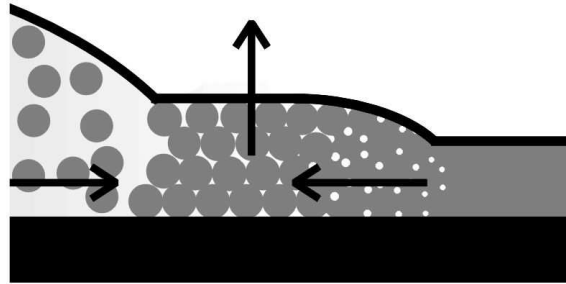


Abbildung 69. Schematische Darstellung der ersten beiden Trocknungsfronten für die in dieser Arbeit verwendeten Systeme. Die Pfeile deuten die Strömungen bzw. das Verdampfen des Wassers an.

An der zweiten Trocknungsfront entsteht neben der unter dem Polarisationsmikroskop sichtbaren Spannungsdoppelbrechung auch der mit dem bloßen Auge sichtbare Halo. Da der Film vorher bereits klar ist und an dieser Stelle die Zwischenräume kollabieren, kann die Trübung dort nicht durch Streuung an Zwickelphasen erklärt werden. Vielmehr ist die Doppelbrechung selbst die Erklärung für dieses Phänomen. Die Deformation der Partikel läuft im Realfall nicht so ab, wie bisher schematisch dargestellt. Es können sich zunächst Cluster aus mehreren Partikeln bilden, welche dann deformiert werden. In Abbildung 70 oben ist dies schematisch dargestellt. Die Hauptachsen der Spannung sind durch Doppelpfeile gekennzeichnet. Die an der zweiten Trocknungsfront entstehende Spannung und somit die Spannungsdoppelbrechung ist räumlich sehr inhomogen. Dies führt zu der Streuung, die als Halo zu sehen ist. Dieses Modell wird dadurch unterstützt, dass auch bei sehr weichen Filmen der Halo gut sichtbar ist. Bei diesen weichen Partikeln führt der Kollaps der Zwischenräume ebenfalls zu starken Spannungen, welche in diesen Systemen im Gegensatz zu Filmen aus harten Partikeln leicht und ohne Rissbildung abgebaut werden können. Abbildung 70 unten zeigt den Verlauf der Spannung an den Trocknungsfronten. Nach Entstehung der Mikrorisse an der ersten Front klingt die Spannung zunächst ab. Durch den Kollaps der Zwischenräume baut sich an der zweiten Front jedoch wieder Spannung auf, welche anschließend ebenfalls langsam abgebaut wird. Durch die Entstehung der Makrorisse wird die Spannung letztendlich vollständig abgebaut.

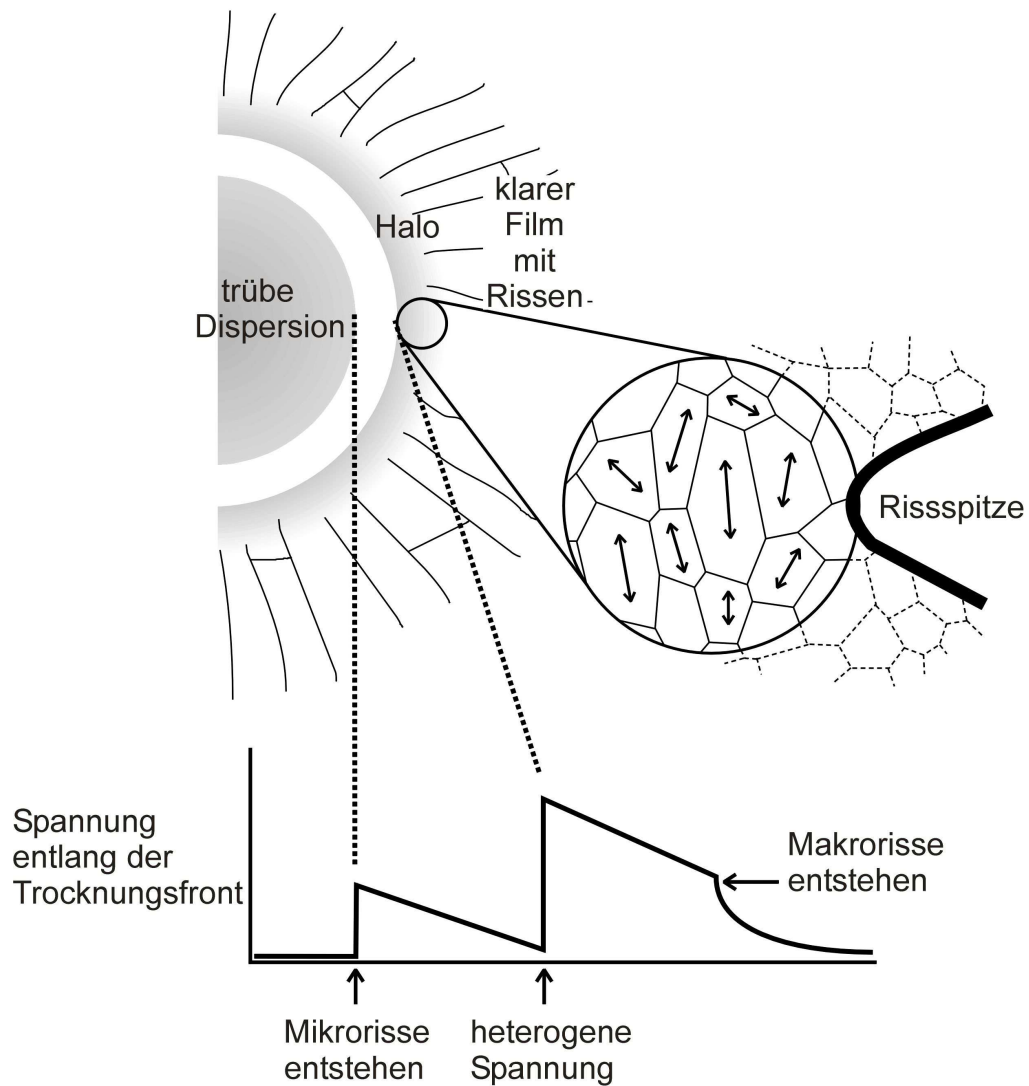


Abbildung 70. Oben: Schematische Darstellung eines trocknenden Films mit Rissbildung. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt die deformierten Partikelcluster mit heterogener Spannungsdoublebrechung (durch Doppelpfeile angedeutet). Unten: Darstellung des Verlaufs der Spannung an den Trocknungsfronten.

Sowohl an der ersten als auch an der zweiten Trocknungsfront gibt es bereits Spannungen im Material. Es stellt sich nun die Frage, warum die makroskopischen Risse erst später an einer dritten Front entstehen. Die Spannung an der ersten Trocknungsfront ist nicht stark genug, um makroskopische Risse hervorzurufen. Die Ursache dafür, dass die Risse nicht bereits an der zweiten Trocknungsfront entstehen, ist die Heterogenität der Spannung an dieser Stelle. In einem solchen heterogenen Spannungsfeld würde sich ein Riss verzweigen, um die Spannung in jeder Richtung abbauen zu können. Eine solche Verzweigung bedeutet jedoch auch, dass mehr Oberfläche erzeugt werden muss und das verbraucht Oberflächenenergie. Da in diesem Fall die Gesamtenergiebilanz ungünstig wäre, passiert zunächst nichts. Erst wenn die heterogene Spannung nahezu vollständig abgebaut ist, und die Spannung, die

5. Teil II: Trocknungsfronten und Mikrorisse

entlang der Trocknungsfront orientiert ist, übrig bleibt, entstehen die makroskopischen Risse senkrecht zur Trocknungsfront. Diese Erklärung wird dadurch unterstützt, dass die Makrorisse etwa dort entstehen, wo der Halo endet, wie in Abbildung 61 und Abbildung 67 zu erkennen ist.

Abbildung 71 fasst die durch Spannung auftretenden Phänomene an den drei Trocknungsfronten zusammen. Die Mikrorisse treten erst bei ausreichend harten Filmen bzw. ausreichend niedriger Umgebungstemperatur auf. Die makroskopischen Risse an der dritten Front treten nur auf, wenn die Glasstemperatur T_g des Polymers größer ist, als die Umgebungstemperatur T , bei der der Film trocknet. Der Halo ist auch bei weichen Filmen gut zu erkennen.

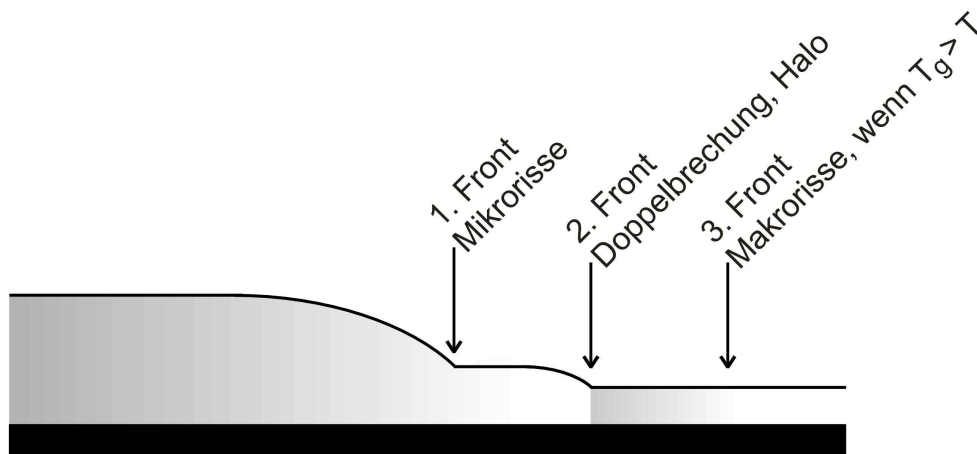


Abbildung 71. Schematische Darstellung eines trocknenden Films im Querschnitt mit den drei Trocknungsfronten und den dort jeweils entstehenden Phänomenen.

Zum Vergleich zu den in dieser Arbeit verwendeten Modell-Lacksystemen wurde ein kommerziell erworbener Lack (Brilliant, Acryl Klarlack glänzend F.0910 von Akzo Nobel Farbe und Heintex GmbH) verfilmt und während der Trocknung durch ein Auflichtmikroskop und ein Polarisationsmikroskop fotografiert. Die Aufnahmen, welche durch das Auflichtmikroskop gemacht wurden, sind in Abbildung 72 dargestellt. Es ist kein Halo zu sehen. Unter dem Polarisationsmikroskop war ebenfalls keinerlei Doppelbrechung sichtbar. Das Fehlen sichtbarer Spannungen (Halo, Doppelbrechung) im trocknenden Film war erwartet, da die kommerzielle Dispersion nicht zur Rissbildung neigt und am Ende einen harten Film bildet. Dies wurde höchstwahrscheinlich durch den Zusatz von Weichmachern erreicht. Während bzw. nach der Trocknung verdampfen diese Weichmacher und hinterlassen einen harten Film. Das Bild rechts in Abbildung 72 suggeriert, dass bei dem Brilliant Acryl Klarlack ebenfalls zwei Trocknungsfronten vorhanden sind, diese jedoch dichter

5. Teil II: Trocknungsfronten und Mikrorisse

beieinander liegen als bei den anderen Filmen. Auch hier wurde zur Verdeutlichung das Höhenprofil des Films eingezeichnet.

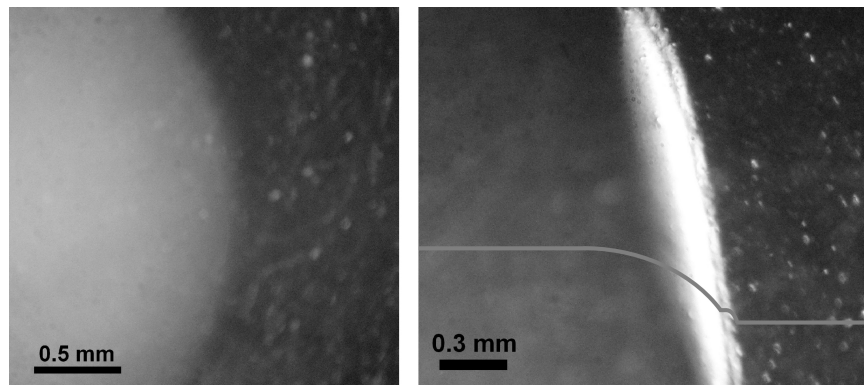


Abbildung 72. Fotos eines trocknenden Films des Brilliant Acryl Klarlacks, durch ein Auflichtmikroskop fotografiert, links: Streulicht, rechts: Reflektion. Zur Verdeutlichung ist rechts das Höhenprofil des Films eingezeichnet.

6. Zusammenfassung

6. ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit war es, den Prozess der Filmbildung aus Polymerdispersionen, insbesondere den zeitlichen Ablauf von Deformation und Interdiffusion sowie die auftretenden Spannungen genauer zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können als Grundlage dienen, um das Filmbildungsdilemma mit alternativen Ansätzen, das bedeutet in erster Linie ohne weitere Zusatzstoffe, zu lösen.

Im ersten Teil der Arbeit wurden Partikeldeformation und Interdiffusion der Polymerketten zeitgleich an derselben Stelle in der verfilmenden Probe gemessen und analysiert. Als Indikator für die Deformation wurde die Streuung der Dispersion genutzt. Die zunächst trübe Dispersion wird zu einem klaren Polymerfilm. Die Interdiffusion führt zur Kohäsion zwischen den Partikeln. Sie wurde mit FÖRSTER-Resonanz-Energietransfer quantifiziert, indem die Hälfte der Partikel mit Donor und die andere Hälfte mit Akzeptor markiert wurden. Es wurde eine neue Auswertemethode entwickelt, welche die Daten modellfrei analysiert und somit unempfindlich gegenüber Veränderungen der Lebenszeit des Donors ist.

Es wurde festgestellt, dass die Temperatur auf die Deformation und auf die Interdiffusion einen ähnlich starken Einfluss hat, da sich der zeitliche Abstand zwischen diesen beiden mit steigender Glastemperatur des Polymers nicht merklich veränderte. Wie erwartet, wurde mit steigender Glastemperatur weniger Interdiffusion beobachtet, da die Ketten im weicheren Material schneller und somit weiter diffundieren können. Anionische Tenside wie SDS und Dowfax 2A1 beeinflussen die Interdiffusion nicht merklich. Das nichtionische Lutensol AT50 hingegen scheint eine Barriere gegen Interdiffusion darzustellen. Dies ist durch die voluminösen hydrophilen PEG-Ketten zu erklären, welche die Oberfläche der Partikel vollständig belegen. SDS zeigt einen solchen Barriereneffekt nur ansatzweise bei sehr hohen Konzentrationen und großen Partikeln, d.h. kleiner Partikeloberfläche. Bei Konzentrationen zwischen 1 und 10% SDS konnte kein Effekt festgestellt werden. Die Werte für die zeitliche Abfolge und die Menge an Interdiffusion sind in diesem Bereich unabhängig von der Tensidmenge. Einen großen Einfluss auf die zeitliche Abfolge von Deformation und Interdiffusion hat die Partikelgröße. Der zeitliche Abstand zwischen Deformation und Interdiffusion ist für große Partikel geringer als für kleine. Dies ist mit einer langsameren Deformation für große Partikel zu erklären. Steigende Partikelgröße führt nicht nur zu vergleichsweise früherer sondern auch zu weniger Interdiffusion. Letzteres kommt zustande, da bei großen Partikeln weniger Grenzfläche zwischen den Partikeln vorhanden ist, an welcher Interdiffusion

6. Zusammenfassung

stattfinden kann, was jedoch nicht zu einer erhöhten Kohäsion führt. Die Kohäsion zwischen Partikeln ist nur von der Dicke der interdiffundierten Schicht abhängig.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit den Trocknungsfronten, den dort auftretenden Spannungen sowie den daraus entstehenden Mikrorissen. Diese Mikrorisse mit Fischgrätenmorphologie treten sehr häufig in Latex-Filmen auf, wurden jedoch bisher in der Literatur ausschließlich für andere Systeme untersucht und erläutert. Es wurde festgestellt, dass sie an der ersten Trocknungsfront, durch die bei der Aggregation von Partikeln auftretende Spannung, entstehen. Sie sind bei harten, elastischen Partikeln bzw. niedrigen Temperaturen zu beobachten. Bei Erhöhung der Temperatur sind sie zunächst nur noch am Rand des Films und später überhaupt nicht mehr zu beobachten. Die Temperaturabhängigkeit ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass ein weiches Material auftretende Spannungen besser relaxieren kann als ein hartes. Für das Zurückziehen der Mikrorisse an den Rand des Films wurde bisher keine Erklärung gefunden. Die Fischgrätenmorphologie der Mikrorisse entsteht, weil eine Scherung des Materials energetisch günstiger ist als eine Dehnung entlang der Achse der Spannung (hier parallel zur Trocknungsfront). Diese Scherung führt zu einem Winkel zwischen den Mikrorissen, welcher abwechselnd $+45^\circ$ und -45° beträgt. Durch Untersuchungen mit der konfokalen Mikroskopie wurde bestätigt, dass es sich bei den Mikrorissen um ein Oberflächenphänomen handelt. Dies ist dadurch zu erklären, dass das Verdampfen des Wassers zu einem Fluss zur Rissspitze hin führt, welcher den Kapillardruck senkt. Der Kapillardruck führt zu der Spannung und ist die treibende Kraft der Entstehung der Mikrorisse. Wird dieser gesenkt, so stoppt die Propagation dieser Risse.

In der Literatur ist eine Unterstruktur der Trocknungsfront für harte, monodisperse Partikel, welche nicht deformieren und somit nicht komplett verfilmen können erklärt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Trocknungsfronten an weicheren, vollständig verfilmenden Dispersion mit einer Partikelgrößenverteilung untersucht. Es wurde ein Modell entwickelt, welches die an den drei Trocknungsfronten auftretenden Phänomene erklärt. An der ersten Trocknungsfront aggregieren die Partikel, es befindet sich noch Wasser in den Zwickelphasen. Die Zwickelphasen sind jedoch so klein, dass der Film bereits klar erscheint. An dieser Stelle entstehen die bereits beschriebenen Mikrorisse. An der zweiten Front kollabieren die Zwischenräume, das verbleibende Wasser wird in Richtung der ersten Front gedrückt und es entsteht ein reiner Polymerfilm. Dort entstehen starke, inhomogene Spannungen im Film, welche zu Spannungsdoppelbrechung und einem mit dem bloßen Auge sichtbaren Halo, also einer zweiten trüben Region, führen. Die räumliche Inhomogenität der Spannungen ist die Ursache dafür, dass sich die makroskopisch sichtbaren Risse, welche bis

6. Zusammenfassung

auf das Substrat herab reichen, erst an einer späteren dritten Front bilden. In einem inhomogenen Spannungsfeld würde sich ein Riss verzweigen. Dies würde die somit neu zu schaffende Oberfläche allerdings so stark vergrößern, dass die Gesamtenergiebilanz bei Rissbildung ungünstig wäre.

Mit dieser Arbeit sind wichtige Grundlagen gelegt worden, um den Filmbildungsprozess auch bei weichen Partikeln besser zu erklären und neue Strategien zur Lösung des Filmbildungsdilemmas zu entwickeln.

7. Ausblick

7. AUSBLICK

Um der Lösung des Filmbildungsdilemmas mit komplett VOC-freien Dispersionen, welche keine teuren Zusatzstoffe enthalten, näher zu kommen, müssen noch viele grundlegende Fragen geklärt werden. Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse und erstellten Modelle können mit weiteren Untersuchungen untermauert werden.

Die Ergebnisse der FRET- und Streulichtmessungen für unterschiedliche Partikelgrößen können bestätigt werden, indem Dispersionen mit einer großen Menge SDS und daraus resultierend kleinen Partikeln hergestellt, anschließend dialysiert, um das SDS zu entfernen, und mit den gleichen SDS-Mengen versetzt werden, welche in den bisherigen Experimenten eingesetzt wurden. Ist der Effekt wirklich nur auf die Partikelgröße zurück zu führen, sollten die Ergebnisse denen für kleine Partikel mit viel SDS entsprechen. Eine weitere Möglichkeit wäre es, große und kleine Partikel in verschiedenen Verhältnissen zu mischen und die Auswirkungen auf die Interdiffusion zu beobachten.

In der Industrie werden häufig Kombinationen aus ionischem und nichtionischem Tensid eingesetzt. Für verschiedene Mischungsverhältnisse wäre es möglich, den Effekt auf die Interdiffusion zu untersuchen. Um den Temperatureffekt auf Interdiffusion und Deformation noch eingehender zu untersuchen, könnte eine Dispersion bei verschiedenen Temperaturen verfilmt werden. In diesem Fall ist allerdings darauf zu achten, die Luftfeuchtigkeit hoch genug zu halten, um zu vermeiden, dass der Film zu schnell trocknet.

Der Messfleck für FRET und Streulicht betrug ca. 2 mm im Durchmesser. Könnte die LED stärker fokussiert werden, so wäre es auch möglich, den Halo mit der Streulichtmessung zu beobachten und somit genauer zu identifizieren, wann welche Trocknungsfront durch den Messfleck wandert. In vereinzelten Experimenten wurde nach dem Abfall der Streulichtintensität auf Null noch einmal ein kurzer Anstieg beobachtet. Dabei handelte es sich vermutlich um den Halo. Da dies jedoch nur sehr selten und nicht reproduzierbar auftrat, wurden diese Messungen wegen der Vergleichbarkeit der Ergebnisse nicht berücksichtigt. Mit den FRET- und Streulichtuntersuchungen könnte der Effekt der Zugabe von Rheologiemodifizierern und Filmbildehilfsmitteln wie TexanolTM auf die zeitliche Abfolge von Deformation und Interdiffusion untersucht werden.

Da der Film bereits bei sehr kleinen Zwickelphasen klar erscheint, wäre es sinnvoll, eine andere Messmethode für die Partikeldeformation zu finden, welche zeitgleich mit FRET durchführbar ist. Dies gestaltet sich jedoch als schwierig, da abbildende Techniken wie AFM und Elektronenmikroskopie nicht während der Trocknung anwendbar sind. Eine Möglichkeit

7. Ausblick

wäre es, die auftretenden Spannungen mit Spannungsdoppelbrechung zu messen. Ein solcher Aufbau wäre jedoch apparativ sehr aufwendig. Weiterhin ist die Quantifizierung der Spannung aus der Doppelbrechung nicht trivial.

Es wäre sowohl für die FRET-Messungen als auch für die Untersuchung der Trocknungsfronten sinnvoll, nachweisen zu können, wann genau kein Wasser mehr im Film ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, über solvatochrome Farbstoffe den Punkt, an welchem das Wasser den Film verlässt, direkt in einer Farbänderung zu identifizieren. Leider fand sich kein passender Farbstoff, welcher ausreichend wasserlöslich wäre. Auch Tests mit Fluoreszenzfarbstoff und einem Quencher führten zu keinem Ergebnis, da der Quencher (ein Salz) zum Aussalzen der Dispersion führte. Möglich wäre die Darstellung des Wassergehalts vermutlich mit dem in der Theorie erwähnten GARField, welches den Wassergehalt in der Probe über Kernspinresonanz sichtbar machen kann. Einschränkungen ergeben sich allerdings bei sehr geringen Wassergehalten.

Um zu testen, ob sich Tensid auf der Oberfläche des Films abscheidet, kann die Oberfläche mit AFM abgebildet, abgespült und nochmals abgebildet werden. Ist eine Tensidschicht auf der Oberfläche vorhanden, so sollte diese abgespült werden und sich die Oberflächenstruktur verändern.

Um die Rissbildung zu vermeiden, sollte der viel versprechende Ansatz der Zugabe von Nanocellulose weiter untersucht werden. Da vorwiegend klare Filme entstehen, könnten diese auch mit FRET und Streulicht untersucht werden.

8. LITERATURVERZEICHNIS

1. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, Lösemittelhaltige Farben- und Lack-Verordnung. **2004**.
2. Antonietti, M.; Landfester, K., Polyreactions in miniemulsions. *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, 689.
3. Keddie, J.; Routh, A. F., *Fundamentals of Latex Film Formation: Processes and Properties*. 1 ed.; Springer: **2010**.
4. Asua, J. M., Miniemulsion polymerization. *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, 1283.
5. Keddie, J. L., Film formation of latex. *Materials Science & Engineering R-Reports* **1997**, 21, 101.
6. Steward, P. A.; Hearn, J.; Wilkinson, M. C., An overview of polymer latex film formation and properties. *Advances in Colloid and Interface Science* **2000**, 86, 195.
7. Chou, Y. J.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W., Mechanism of Emulsification of Styrene Using Hexadecyltrimethylammonium Bromide-Cetyl Alcohol Mixtures. *Journal of Dispersion Science and Technology* **1980**, 1, 129.
8. Morrison, I. D.; Ross, S., *Colloidal Dispersions*. 1st ed.; Wiley-Interscience: **2002**.
9. Goodwin, J., *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers*. 2nd ed.; John Wiley and Sons: **2009**.
10. Landfester, K., Miniemulsion Polymerization and the Structure of Polymer and Hybrid Nanoparticles. *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, 48, 4488.
11. Goikoetxea, M.; Minari, R. J.; Beristain, I.; Paulis, M.; Barandiaran, M. J.; Asua, J. M., Polymerization Kinetics and Microstructure of Waterborne Acrylic/Alkyd Nanocomposites Synthesized by Miniemulsion. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2009**, 47, 4871.

8. Literaturverzeichnis

12. Schuler, B.; Baumstark, R.; Kirsch, S.; Pfau, A.; Sandor, M.; Zosel, A., Structure and properties of multiphase particles and their impact on the performance of architectural coatings. *Progress in Organic Coatings* **2000**, 40, 139.
13. Winnik, M. A., Latex film formation. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1997**, 2, 192.
14. Rubinstein, M.; Colby, R. H., *Polymer Physics*. 1st ed.; Oxford University Press: **2008**.
15. Voyutskii, S. S., Amendment to the Papers by Bradford, Brown, and Co-Workers - Concerning Mechanism of Film Formation from High Polymer Dispersions. *Journal of Polymer Science* **1958**, 32, 528.
16. Voyutskii, S. S.; Ustinova, Z. M., Role of Autohesion During Film Formation from Latex. *Journal of Adhesion* **1977**, 9, 39.
17. <http://apps.webofknowledge.com/> (08.01.2014),
18. Kientz, E.; Holl, Y., Distribution of Surfactants in Latex Films. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1993**, 78, 255.
19. Keddie, J. L.; Meredith, P.; Jones, R. A. L.; Donald, A. M., Kinetics of Film Formation in Acrylic Latices Studied with Multiple-Angle-of-Incidence Ellipsometry and Environmental Sem. *Macromolecules* **1995**, 28, 2673.
20. Atkins, P. W.; de Paula, J., *Physikalische Chemie*. 4th ed.; WILEY-VCH: Weinheim, **2006**.
21. Brown, G. L., Formation of Films from Polymer Dispersions. *Journal of Polymer Science* **1956**, 22, 423.
22. Lin, F.; Meier, D. J., A Study of Latex Film Formation by Atomic-Force Microscopy .1. a Comparison of Wet and Dry Conditions. *Langmuir* **1995**, 11, 2726.
23. Routh, A. F.; Russel, W. B., Deformation mechanisms during latex film formation: Experimental evidence. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2001**, 40, 4302.

8. Literaturverzeichnis

24. Sheetz, D. P., Formation of Films by Drying of Latex. *Journal of Applied Polymer Science* **1965**, 9, 3759.
25. Sperry, P. R.; Snyder, B. S.; Odowd, M. L.; Lesko, P. M., Role of Water in Particle Deformation and Compaction in Latex Film Formation. *Langmuir* **1994**, 10, 2619.
26. Routh, A. F.; Russel, W. B.; Tang, J. S.; El-Aasser, M. S., Process model for latex film formation: Optical clarity fronts. *Journal of Coatings Technology* **2001**, 73, 41.
27. Petersen, C.; Heldmann, C.; Johannsmann, D., Internal stresses during film formation of polymer latices. *Langmuir* **1999**, 15, 7745.
28. von der Ehe, K., Detection of Stress during the Drying Process of Polymer Dispersions. Dissertation, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2008**.
29. König, A. M., Film Formation from Aqueous Polymer Dispersions - Stress Maps and their Interpretation. Dissertation, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2010**.
30. Aoun, N., Rissbildung in trocknenden, wässrigen Polymerdispersionen. Diplomarbeit, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2010**.
31. König, A. M.; Johannsmann, D., Stress Fluctuations in Drying Polymer Dispersions. *Langmuir* **2010**, 26, 9437.
32. Klein, J., Evidence for Reptation in an Entangled Polymer Melt. *Nature* **1978**, 271, 143.
33. Degennes, P. G., Reptation of a Polymer Chain in Presence of Fixed Obstacles. *Journal of Chemical Physics* **1971**, 55, 572.
34. Karim, A.; Mansour, A.; Felcher, G. P.; Russell, T. P., Short-Time Relaxation at Polymeric Interfaces. *Physical Review B* **1990**, 42, 6846.
35. Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., *Polymer Handbook*. 4th ed.; John Wiley & sons, inc.: **1999**.
36. Pekcan, O.; Winnik, M. A.; Croucher, M. D., Fluorescence Studies of Polymer Colloids .25. Fluorescence Studies of Coalescence and Film Formation in Poly(Methyl Methacrylate) Nonaqueous Dispersion Particles. *Macromolecules* **1990**, 23, 2673.

8. Literaturverzeichnis

37. Yoo, J. N.; Sperling, L. H.; Glinka, C. J.; Klein, A., Characterization of Film Formation from Polystyrene Latex-Particles Via Sans .2. High-Molecular-Weight. *Macromolecules* **1991**, 24, 2868.
38. Joanicot, M.; Wong, K.; Richard, J.; Maquet, J.; Cabane, B., Ripening of Cellular Latex Films. *Macromolecules* **1993**, 26, 3168.
39. Hahn, K.; Ley, G.; Schuller, H.; Oberthür, R., On Particle Coalescence in Latex Films. *Colloid and Polymer Science* **1986**, 264, 1092.
40. Wang, Y. C.; Zhao, C. L.; Winnik, M. A., Molecular-Diffusion and Latex Film Formation - an Analysis of Direct Nonradiative Energy-Transfer Experiments. *Journal of Chemical Physics* **1991**, 95, 2143.
41. Wang, Y. C.; Winnik, M. A., Polymer Diffusion across Interfaces in Latex Films. *Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97, 2507.
42. König, A. M.; Weerakkody, T. G.; Keddie, J. L.; Johannsmann, D., Heterogeneous drying of colloidal polymer films: Dependence on added salt. *Langmuir* **2008**, 24, 7580.
43. Routh, A. F.; Zimmerman, W. B., Distribution of particles during solvent evaporation from films. *Chemical Engineering Science* **2004**, 59, 2961.
44. Routh, A. F., Drying of thin colloidal films. *Reports on Progress in Physics* **2013**, 76, 30.
45. Ma, Y.; Davis, H. T.; Scriven, L. E., Microstructure development in drying latex coatings. *Progress in Organic Coatings* **2005**, 52, 46.
46. Gorce, J. P.; Bovey, D.; McDonald, P. J.; Palasz, P.; Taylor, D.; Keddie, J. L., Vertical water distribution during the drying of polymer films cast from aqueous emulsions. *European Physical Journal E* **2002**, 8, 421.
47. Nikiforow, I.; Adams, J.; König, A. M.; Langhoff, A.; Pohl, K.; Turshatov, A.; Johannsmann, D., Self-Stratification During Film Formation from Latex Blends Driven by Differences in Collective Diffusivity. *Langmuir* **2010**, 26, 13162.

8. Literaturverzeichnis

48. Trueman, R. E.; Domingues, E. L.; Emmett, S. N.; Murray, M. W.; Keddie, J. L.; Routh, A. F., Autostratification in Drying Colloidal Dispersions: Experimental Investigations. *Langmuir* **2012**, 28, 3420.
49. Routh, A. F.; Russel, W. B., Horizontal drying fronts during solvent evaporation from latex films. *Aiche Journal* **1998**, 44, 2088.
50. Hwa, J. C. H., Mechanism of Film Formation from Latices . Phenomenon of Flocculation. *Journal of Polymer Science Part a-General Papers* **1964**, 2, 785.
51. Salamanca, J. M.; Ciampi, E.; Faux, D. A.; Glover, P. M.; McDonald, P. J.; Routh, A. F.; Peters, A.; Satguru, R.; Keddie, J. L., Lateral drying in thick films of waterborne colloidal particles. *Langmuir* **2001**, 17, 3202.
52. Holmes, D. M.; Kumar, R. V.; Clegg, W. J., Cracking during lateral drying of alumina suspensions. *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, 89, 1908.
53. Goehring, L.; Clegg, W. J.; Routh, A. F., Solidification and Ordering during Directional Drying of a Colloidal Dispersion. *Langmuir* **2010**, 26, 9269.
54. Goehring, L.; Clegg, W. J.; Routh, A. F., Plasticity and Fracture in Drying Colloidal Films. *Physical Review Letters* **2013**, 110, 024301.
55. Wicks, Z. W.; Jones, F. N.; Pappas, S. P., *Organic Coatings - Science and Technology*. 1st ed.; Wiley-Interscience: New York, **1999**.
56. Yin, J.; Chen, X., Buckling patterns of thin films on compliant substrates: the effect of plasticity. *Journal of Physics D-Applied Physics* **2011**, 44, 045401.
57. Mischke, P., *Filmbildung*. Vincentz Network: Hannover, **2007**.
58. Deegan, R. D.; Bakajin, O.; Dupont, T. F.; Huber, G.; Nagel, S. R.; Witten, T. A., Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature* **1997**, 389, 827.
59. Deegan, R. D., Pattern formation in drying drops. *Physical Review E* **2000**, 61, 475.
60. Deegan, R. D.; Bakajin, O.; Dupont, T. F.; Huber, G.; Nagel, S. R.; Witten, T. A., Contact line deposits in an evaporating drop. *Physical Review E* **2000**, 62, 756.

8. Literaturverzeichnis

61. Cook, R. F., Crack Propagation Thresholds: A Measure of Surface Energy. *Journal of Materials Research* **1986**, 1, 852.
62. Tirumkudulu, M. S.; Russel, W. B., Cracking in drying latex films. *Langmuir* **2005**, 21, 4938.
63. Griffith, A. A., The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A* **1921**, 221, 163.
64. Chiu, R. C.; Garino, T. J.; Cima, M. J., Drying of Granular Ceramic Films .1. Effect of Processing Variables on Cracking Behavior. *Journal of the American Ceramic Society* **1993**, 76, 2257.
65. Chiu, R. C.; Cima, M. J., Drying of Granular Ceramic Films .2. Drying Stress and Saturation Uniformity. *Journal of the American Ceramic Society* **1993**, 76, 2769.
66. Dufresne, E. R.; Corwin, E. I.; Greenblatt, N. A.; Ashmore, J.; Wang, D. Y.; Dinsmore, A. D.; Cheng, J. X.; Xie, X. S.; Hutchinson, J. W.; Weitz, D. A., Flow and fracture in drying nanoparticle suspensions. *Physical Review Letters* **2003**, 91, 4.
67. Lei, H.; Payne, J. A.; McCormick, A. V.; Francis, L. F.; Gerberich, W. W.; Scriven, L. E., Stress development in drying coatings. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, 81, 1000.
68. Lei, H.; Francis, L. F.; Gerberich, W. W.; Scriven, L. E., Stress development in drying coatings after solidification. *Aiche Journal* **2002**, 48, 437.
69. Goehring, L.; Clegg, W. J.; Routh, A. F., Wavy cracks in drying colloidal films. *Soft Matter* **2011**, 7, 7984.
70. Jing, G. Y.; Ma, J., Formation of Circular Crack Pattern in Deposition Self-Assembled by Drying Nanoparticle Suspension. *Journal of Physical Chemistry B* **2012**, 116, 6225.
71. Neda, Z.; Leung, K. T.; Jozsa, L.; Ravasz, M., Spiral cracks in drying precipitates. *Physical Review Letters* **2002**, 88, 095502.
72. Pauchard, L.; Adda-Bedia, M.; Allain, C.; Couder, Y., Morphologies resulting from the directional propagation of fractures. *Physical Review E* **2003**, 67, 027103.

8. Literaturverzeichnis

73. Dufresne, E. R.; Stark, D. J.; Greenblatt, N. A.; Cheng, J. X.; Hutchinson, J. W.; Mahadevan, L.; Weitz, D. A., Dynamics of fracture in drying suspensions. *Langmuir* **2006**, 22, 7144.
74. Lee, W. P.; Routh, A. F., Why do drying films crack? *Langmuir* **2004**, 20, 9885.
75. Gurson, A. L., Continuum Theory of Ductile Rupture by Void Nucleation and Growth .1. Yield Criteria and Flow Rules for Porous Ductile Media. *Journal of Engineering Materials and Technology-Transactions of the Asme* **1977**, 99, 2.
76. Tvergaard, V., Influence of Voids on Shear Band Instabilities under Plane-Strain Conditions. *International Journal of Fracture* **1981**, 17, 389.
77. Lazzeri, A.; Bucknall, C. B., Dilatational Bands in Rubber-Toughened Polymers. *Journal of Materials Science* **1993**, 28, 6799.
78. Lazzeri, A.; Bucknall, C. B., Applications of a dilatational yielding model to rubber-toughened polymers. *Polymer* **1995**, 36, 2895.
79. Lepizzera, S.; Pith, T.; Fond, C.; Lambla, M., Mechanical behavior at finite strain of coalesced core/shell latex films. *Macromolecules* **1997**, 30, 7945.
80. Lepizzera, S.; Scheer, M.; Fond, C.; Pith, T.; Lambla, M.; Lang, J., Coalesced core/shell latex films under elongation imaged by atomic force microscopy. *Macromolecules* **1997**, 30, 7953.
81. Juhue, D.; Wang, Y. C.; Winnik, M. A.; Haley, F., Influence of a Coalescing Aid on Polymer Diffusion in Poly(Butyl Methacrylate) Latex Films. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications* **1993**, 14, 345.
82. Tomba, J. P.; Ye, X. D.; Li, F. G.; Winnik, M. A.; Lau, W., Polymer blend latex films: Miscibility and polymer diffusion studied by energy transfer. *Polymer* **2008**, 49, 2055.
83. Tzitzinou, A.; Keddie, J. L.; Geurts, J. M.; Peters, A.; Satguru, R., Film formation of latex blends with bimodal particle size distributions: Consideration of particle deformability and continuity of the dispersed phase. *Macromolecules* **2000**, 33, 2695.

8. Literaturverzeichnis

84. Taylor, J. W.; Winnik, M. A., Functional latex and thermoset latex films. *Jct Research* **2004**, 1, 163.
85. Qiao, J. Q.; Adams, J.; Johannsmann, D., Addition of Halloysite Nanotubes Prevents Cracking in Drying Latex Films. *Langmuir* **2012**, 28, 8674.
86. Römermann, H., Einfluss nanokristalliner Cellulose auf Filme aus Polymerdispersionen. Bericht zum Forschungspraktikum, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2013**.
87. Klemm, D.; Kramer, F.; Moritz, S.; Lindstrom, T.; Ankerfors, M.; Gray, D.; Dorris, A., Nanocellulosen: eine neue Familie naturbasierter Materialien. *Angewandte Chemie-International Edition* **2011**, 123, 5550.
88. Georgiadis, A.; Bryant, P. A.; Murray, M.; Beharrell, P.; Keddie, J. L., Resolving the Film-Formation Dilemma with Infrared Radiation-Assisted Sintering. *Langmuir* **2011**, 27, 2176.
89. Georgiadis, A.; Routh, A. F.; Murray, M. W.; Keddie, J. L., Bespoke periodic topography in hard polymer films by infrared radiation-assisted evaporative lithography. *Soft Matter* **2011**, 7, 11098.
90. Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 4 ed.; Springer: **2010**.
91. Harriman, A., Electronic energy transfer. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, 12, 7317.
92. Wu, P. G.; Brand, L., Resonance Energy-Transfer - Methods and Applications. *Analytical Biochemistry* **1994**, 218, 1.
93. Förster, T., Zwischenmolekulare Energiewanderung Und Fluoreszenz. *Annalen Der Physik* **1948**, 2, 55.
94. Jellen, C.-P., Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an Aggregaten von Porphyrinen und Carotinoporphyrinen. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2002**.

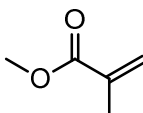
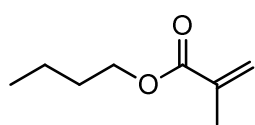
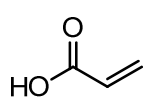
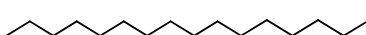
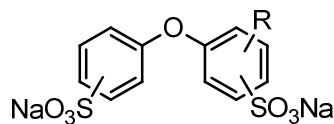
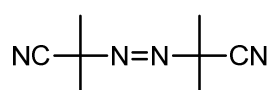
8. Literaturverzeichnis

95. Hinze, G., Fluoreszenz und Energietransfer. <http://www.uni-mainz.de/FB/Chemie/Basche/nuri/Fluoreszenz%20und%20Energietransfer.pdf> (25.10.2010),
96. Turshatov, A.; Adams, J., A new monomeric FRET-acceptor for polymer interdiffusion experiments on polymer dispersions. *Polymer* **2007**, 48, 7444.
97. Dexter, D. L., A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *Journal of Chemical Physics* **1953**, 21, 836.
98. Wahl, M.; Rahn, H.-J.; Roehlicke, T.; Kell, G.; Nettels, D.; Hillger, F.; Schuler, B.; Erdmann, R., Scalable time-correlated photon counting system with multiple independent input channels. *Review of Scientific Instruments* **2008**, 79, 123113.
99. Suhling, K.; French, P. M. W.; Phillips, D., Time-resolved fluorescence microscopy. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2005**, 4, 13.
100. Wahl, M., Time-Correlated Single Photon Counting. http://www.picoquant.com/images/uploads/page/files/7253/technote_tcspc.pdf (08.01.2014),
101. Rabek, J. F., *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics Part 2*. 1st ed.; Wiley-Interscience: **1982**.
102. Vogel, H., *Gerthsen Physik*. 19. ed.; Springer: **1997**.
103. Bergmann-Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik Band III Optik*. 7 ed.; Walter de Gruyter: **1978**.
104. König, R., Interne Spannungen in trocknenden Latexfilmen. Diplomarbeit, TU Clausthal, **2012**.
105. Webb, R. H., Confocal optical microscopy. *Reports on Progress in Physics* **1996**, 59, 427.
106. Schwille, P.; Haupts, U.; Maiti, S.; Webb, W. W., Molecular dynamics in living cells observed by fluorescence correlation spectroscopy with one- and two-photon excitation. *Biophysical Journal* **1999**, 77, 2251.

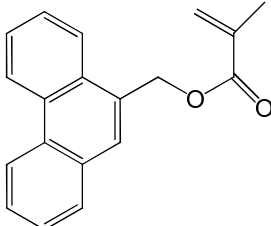
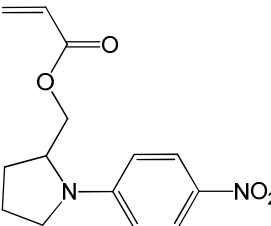

8. Literaturverzeichnis

107. Kussmaul, B., Interdiffusion an trocknenden Latex-Filmen untersucht mit Fluoreszenzmethoden. Diploma Thesis, Clausthal University of Technology, **2009**.
108. Pohl, K.; Kussmaul, B.; Adams, J.; Johannsmann, D., On-line determination of Forster resonance energy transfer efficiency in drying latex films: Correlation of interdiffusion and particle deformation. *Review of Scientific Instruments* **2012**, 83, 063103.
109. Elias, H.-G., *An Introduction to Polymer Science*. 1st ed.; VCH: Weinheim, **1997**.
110. Provencher, S. W., Contin - a General-Purpose Constrained Regularization Program for Inverting Noisy Linear Algebraic and Integral-Equations. *Computer Physics Communications* **1982**, 27, 229.
111. Pohl, K., Fluoreszenzbasierte Untersuchungen zur Self-Stratification in Latex-Filmen. Diplomarbeit, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2010**.
112. Lehnecke, L., Diffusion niedermolekularer Substanzen bei der Filmbildung von Polymerdispersionen untersucht mittels FRET. Bachelorarbeit, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2012**.
113. Vig, J. R., UV/ozone cleaning of surfaces. *Journal of Vacuum Science and Technology A* **1985**, 3, 1027.

9. ANHANG**9.1. CHEMIKALIEN**

Name	Funktion	Strukturformel	Hersteller	Reinheit
Methylmethacrylat (MMA)	Monomer		Aldrich	99%
<i>n</i> -Butylacrylat (BA)	Monomer		Aldrich	99%
Acrylsäure (AA)	Monomer		Fluka	99%
Hexadecan (HD)	Hydrophob		Aldrich	99%
Natrium-dodecylsulfat (SDS)	Tensid	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}^- \text{Na}^+$	Aldrich	99%
Dowfax 2A1	Tensid		Dow	k.A.
Lutensol AT50	Tensid	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}-\left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right]_{50}\text{H}$	BASF	k.A.
Azo-bis-isobutyronitril (AIBN)	Initiator		umkristallisiert aus Ethanol	

9. Anhang

Name	Funktion	Strukturformel	Hersteller	Reinheit
9-Phenanthryl- methyl- methacrylat (Phe-MMA)	Donor		Toronto Research Chemicals	k.A.
1-(4- Nitrophenyl)- 2-pyrrolidin- methylacrylat (NPP-A)	Akzeptor		Aldrich	97%
Tetrahydro- furan (THF)	Lösungs- mittel		Aldrich	>99.5%

9.2. KONSTANTEN UND VARIABLEN

A	Vorfaktor in Gleichung 2, zur Bestimmung, ob Kapillardeformation stattfindet
a_0	Nulltes Moment
a_1	Erstes Moment
a_2	Zweites Moment
A_2	„FRET-Effizienz“, Maß für die Menge an Donormolekülen, welche FRET durchführen
$A_{2,ini}$	Startwert für die Anpassung der Werte für A_2
ΔA_2	Höhe der Stufe für die Anpassung der Werte für A_2
A_4	Vorfaktor für eine weitere Exponentialfunktion, welche bei der Anpassung der Rohdaten benötigt wurde
A_{Partikel}	Oberfläche eines Partikels
A_{Tensid}	Querschnittsfläche des Tensids
c	molare Akzeptor-Konzentration in der Umgebung eines Donors
c_0	Referenzkonzentration
γ	normierte Akzeptor-Konzentration in der Umgebung eines Donors
γ_A	Ablösearbeit
γ_{pa}	Grenzflächenspannung zwischen Polymer und Luft
γ_{pw}	Grenzflächenspannung zwischen Polymer und Wasser
γ_{wa}	Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Luft
D	Diffusionskoeffizient
E	elastischer Modul
\dot{E}	Verdampfungsrate
G	Schermodul des Polymers
H	Filmdicke

9. Anhang

η	Viskosität des Serums/der wässrigen Phase
η_0	Viskosität des Polymers
$I_D(t)$	Intensität der Fluoreszenz des Donors (in Abhängigkeit von der Zeit t)
I_D^0	Intensität der Fluoreszenz des Donors zum Zeitpunkt $t = 0$
$J(\lambda)$	Überlappungsintegral (in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ)
k	Boltzmann-Konstante
k_T	Transferrate
κ^2	Orientierungsfaktor
λ	Wellenlänge
$\bar{\lambda}$	Kennzahl, Verhältnis der Deformationszeit zur Verdampfungszeit
M	Molmasse
M_i	Molmasse der Polymerketten
m_i	Masse der Polymerketten
\bar{M}_n	zahlenmittlere Molmasse
\bar{M}_w	gewichtsmittlere Molmasse
n	Brechungsindex
N	Anzahl der Werte
N_A	Avogadro-Zahl
N_{Beleg}	Zahl der Tensidmoleküle pro Partikel
N_i	Zahl der Polymerketten
Δp	Kapillardruck
PDI	Polydispersität
Pe	PÉCLET-Zahl, Verhältnis der Diffusionszeit zur Verdampfungszeit
P_{NE}	„Nichtexponentialitäts-Parameter“, Maß für die Krümmung der Fluoreszenzzerfallskurve
$P_{NE,ini}$	Startwert für die Anpassung der Werte für P_{NE}

9. Anhang

ΔP_{NE}	Höhe der Stufe für die Anpassung der Werte für P_{NE}
Q_{D}	Quantenausbeute
θ_{A}	Winkel zwischen Dipol des Akzeptors und Vektor zwischen Donor und Akzeptor
θ_{D}	Winkel zwischen Dipol des Donors und Vektor zwischen Donor und Akzeptor
θ_{T}	Winkel zwischen den Dipolen von Donor und Akzeptor
r	Abstand zwischen Donor und Akzeptor
R_0	FÖRSTER-Radius
r_{H}	hydrodynamischer Partikelradius
r_{k}	Krümmungsradius
R_{p}	Partikelradius vor der Deformation
σ	Standardabweichung
σ_{crit}	kritische Rissspannung
T	Temperatur
t	Zeit
t_{FRET}	charakteristische Zeit für FRET (aus A_2 oder P_{NE})
$t_{\text{FRET,A}}$	Wendepunkt für die Anpassung der Werte für A_2
$t_{\text{FRET,P}}$	Wendepunkt für die Anpassung der Werte für P_{NE}
T_{g}	Glastemperatur
$T_{\text{g,AA}}$	Glastemperatur von Polyacrylsäure
$T_{\text{g,BA}}$	Glastemperatur von Poly- <i>n</i> -butylacrylat
$T_{\text{g,MMA}}$	Glastemperatur von Polymethylmethacrylat
t_{max}	obere Grenze des Integrals für die Momenten-Bestimmung
t_{min}	untere Grenze des Integrals für die Momenten-Bestimmung
t_{Scat}	charakteristische Zeit der Streuung

9. Anhang

τ_4	Lebenszeit für eine weitere Exponentialfunktion, welche bei der Anpassung der Rohdaten benötigt wurde
τ_D	Fluoreszenzlebensdauer des Donors
τ_e	Verschlaufungszeit
τ_R	ROUSE-Relaxationszeit
τ_{rep}	Reptationszeit
w_A	Breite der Stufe für die Anpassung der Werte für A_2
w_{AA}	Gewichtsanteil von Acrylsäure im Co- oder Terpolymer
w_{BA}	Gewichtsanteil von <i>n</i> -Butylacrylat im Co- oder Terpolymer
w_{MMA}	Gewichtsanteil von Methylmethacrylat im Co- oder Terpolymer
w_P	Breite der Stufe für die Anpassung der Werte für P_{NE}
X_{Beleg}	Belegungsgrad
x_i	Messwerte

9.3. ABKÜRZUNGEN

2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
A	Akzeptor
AA	Acrylsäure (engl.: acrylic acid)
AFM	Rasterkraftmikroskop (engl.: atomic force microscope)
AIBN	Azo- <i>bis</i> -isobutyronitril
BA	<i>n</i> -Butylacrylat
bzw.	beziehungsweise
CCC	kritische Koagulationskonzentration (engl.: critical coagulation concentration)
CCT	kritische Rissbildungsdicke (engl.: critical cracking thickness)
cryo-SEM	Tiefemperatur-Rasterelektronenmikroskopie (engl.: cryogenic scanning electron microscopy)
D	Donor
DET	direkter nichtstrahlender Energietransfer
d.h.	das heißt
DLS	dynamische Lichtstreuung
DNA	Desoxyribonukleinsäure (engl.: desoxyribonucleic acid)
EET	elektronischer Energietransfer
evtl.	eventuell
FLIM	Fluoreszenzlebensdauer-Mikroskopie (engl.: fluorescence lifetime imaging microscopy)
FRET	FÖRSTER-Resonanz-Energietransfer

9. Anhang

GARField	Gradient at Right-angles to the Field, Kernspinresonanzmethode zur Bestimmung des Wassergehalts
GPC	Gelpermeationschromatographie
HD	Hexadecan
IR	Infrarot
k.A.	keine Angabe
LED	Leuchtdiode (engl.: light-emitting diode)
MFT	Mindestfilmbildungstemperatur
MMA	Methylmethacrylat
NPP-A	1-(4-Nitrophenyl)-2-pyrrolidinmethylacrylat
NRET	nichtstrahlender Energietransfer
PAA	Polyacrylsäure
PBA	Poly- <i>n</i> -butylacrylat
PEG	Polyethylenglycol
Phe-MMA	9-Phenanthrylmethylmethacrylat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PMT	Photomultiplier
PS	Polystyrol
PSA	Haftklebstoff, z.B. Klebeband (engl.: pressure-sensitive adhesive)
RET	Resonanz-Energietransfer
s.	siehe
SANS	Kleinwinkelneutronenstreuung (engl.: small angle neutron scattering)
SDS	Natriumdodecylsulfat (engl.: sodium dodecyl sulfate)
TCSPC	zeitkorrelierte Einzelphotonen-Zählung (engl.: time-correlated single photon counting)
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett

9. Anhang

UV/Vis	Ultraviolett und sichtbares Licht (engl.: visible)
vgl.	vergleiche
VOC	flüchtiges organisches Lösungsmittel (engl.: volatile organic compound)
z.B.	zum Beispiel

9.4. AUFBAU ZUR EINSTELLUNG DER LUFTFEUCHTIGKEIT

Um die Luftfeuchtigkeit zu erhöhen, wurde der in Abbildung 73 dargestellte Aufbau verwendet. Dabei wird ein trockener Luftstrom verwendet, welcher durch ein System aus Waschflaschen geleitet wird, was zu feuchter Luft führt. Die eingangs trockene Luft wird in zwei Ströme aufgeteilt. Ein Teil des Stroms passiert ein Nadelventil zur Regulation der Flussrate, der andere Teil durchströmt drei Waschflaschen. Die ersten beiden Waschflaschen sind mit Wasser gefüllt, die Luft wird durch Fritten in kleinen Bläschen durch das Wasser geführt und so befeuchtet. Die dritte Waschflasche dient als Sicherheit, um eventuell übersprudelndes Wasser aufzufangen, an dieser ist ebenfalls ein Ventil befestigt, wodurch auch der feuchte Teil des Luftstroms regulierbar ist. Anschließend werden der trockene und der feuchte Luftstrom wieder zusammen geführt. Ein Teil des Luftstroms wird abgeteilt und durch eine Schlauchklemme geleitet, was eine Regulation der Stärke des gesamten Luftstroms möglich macht. Dies ist notwendig, da die Fritten in den ersten beiden Waschflaschen einen Widerstand darstellen und somit eine gewisse Flussrate des Luftstroms nötig ist, andererseits aber vermieden werden muss, dass die Dispersion auf dem Objektträger von dem Luftstrom bewegt wird. Durch Regulierung des Nadelventils und des Ventils an der dritten Waschflasche, kann die Luftfeuchtigkeit des resultierenden Luftstroms zwischen 7 und 95% r.H. variiert werden. Für die Messungen erwies sich eine Luftfeuchtigkeit zwischen 65 und 75% r.H. als günstig. Der so erzeugte feuchte Luftstrom wird durch die Probenkammer geleitet. Die Öffnungen dafür sind in Abbildung 25 angedeutet.

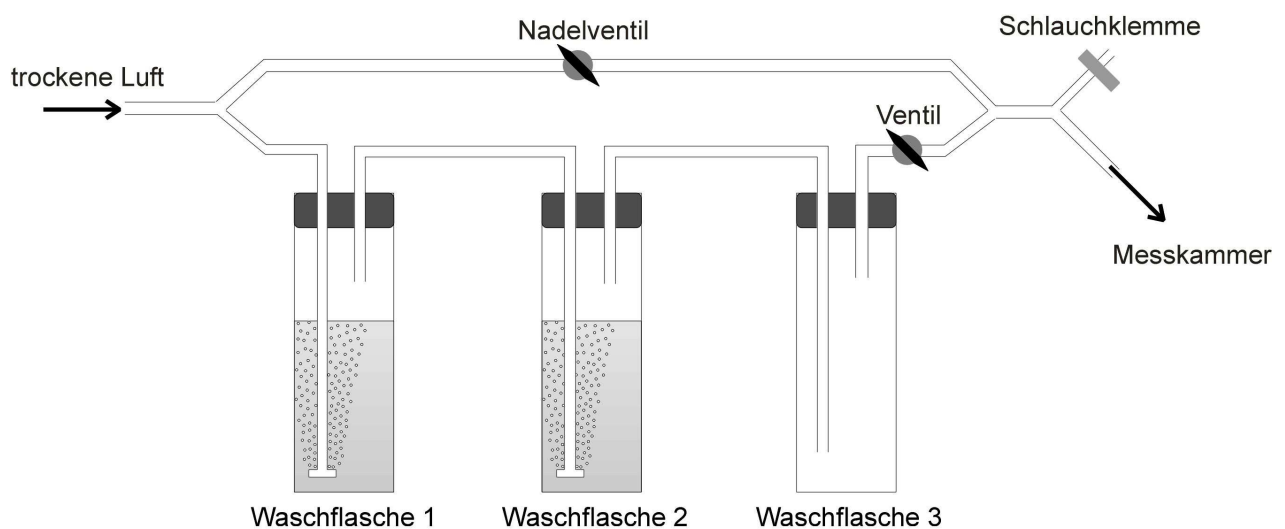


Abbildung 73. Aufbau zur Erhöhung der Luftfeuchtigkeit in der Messkammer.

9.5. PROGRAMM ZUR ANPASSUNG DER FLUORESZENZ-HISTOGRAMME

Die Fluoreszenz-Histogramme wurden mit einem für diesen Zweck programmierten Excel-Programm angepasst. Abbildung 74 zeigt einen Screenshot des Programms. Oben hellgrün unterlegt sind die Dateien mit Messdaten, welche geladen werden. Neben den Histogrammen für die Lampe und die Fluoreszenz ist auch eine Datenreihe für einen Weißabgleich vorgesehen, was im Rahmen dieser Arbeit nicht genutzt wurde. Die Anpassungsparameter sind rot unterlegt, A steht für einen Koeffizienten und T für eine Zeit. Die Werte der Parameter können durch Vorsetzen eines \$-Zeichens in der Gleichung festgesetzt werden, ansonsten werden sie mit angepasst. Blau unterlegt sind die festen Parameter, wie der Hintergrund der Lampenmessung (Abbildung 74: BK-Lampe), die Umrechnung der Kanäle in Nanosekunden (T_Skala, es gibt 500 Kanäle und es wurde über 200 ns gemessen, also ist der Umrechnungsfaktor hier 0.4 ns/Kanal) und Parameter, die bestimmen, in welchem Bereich und wie lange angepasst wird. Information zu den geladenen Dateien sind grün unterlegt, Steuervariablen gelb. Auf der rechten Seite der durchgezogenen schwarzen Linie sind Werte für die Berechnung des Nichtexponentialitäts-Parameters P_{NE} (in diesem Tabellenblatt als P_2 bezeichnet) angegeben. Weiterhin sind rechts die Wertetabellen für die Lampenmessung, das Fluoreszenz-Histogramm, sowie Werte für den Fit und die Residuen (Abweichungen der Messkurve von der Fitkurve) aufgeführt. Das Diagramm in der Mitte stellt die Lampenmessung grün, das Fluoreszenz-Histogramm blau, den Fit rot und die Residuen schwarz dar. In dem in Abbildung 74 gezeigten Beispiel ist der Fit bereits abgeschlossen. Er erfolgte mit der in Zeile 5 angezeigten Formel, welche Gleichung 15 entspricht. Der Fit wird mit einem Klick auf die Taste χ^2 gestartet. χ^2 steht für die Minimierung der quadratischen Abweichungen zwischen Fit und Messkurve. Neben der in der Formel angegebenen Variablen können auch der Lampenshift (LS), der Hintergrund der Fluoreszenz (BK_Fluo) und die Streuung der Lampe (Streu-Lampen) angepasst werden. Der Lampenshift ist eine Verschiebung zwischen dem Start des Lampenpulses und dem Start der Fluoreszenz, es handelt sich meist um nur 1 ns. Der Hintergrund der Fluoreszenz wird als Mittelwert aus den Werten der ersten Kanäle, bevor die Fluoreszenzintensität ansteigt, berechnet und grün hinterlegt angezeigt. Der Wert kann direkt in den blau unterlegten Bereich übernommen werden. Die Streuung der Lampe (ST) ist meist sehr niedrig und hat daher keinen großen Einfluss.

9. Anhang

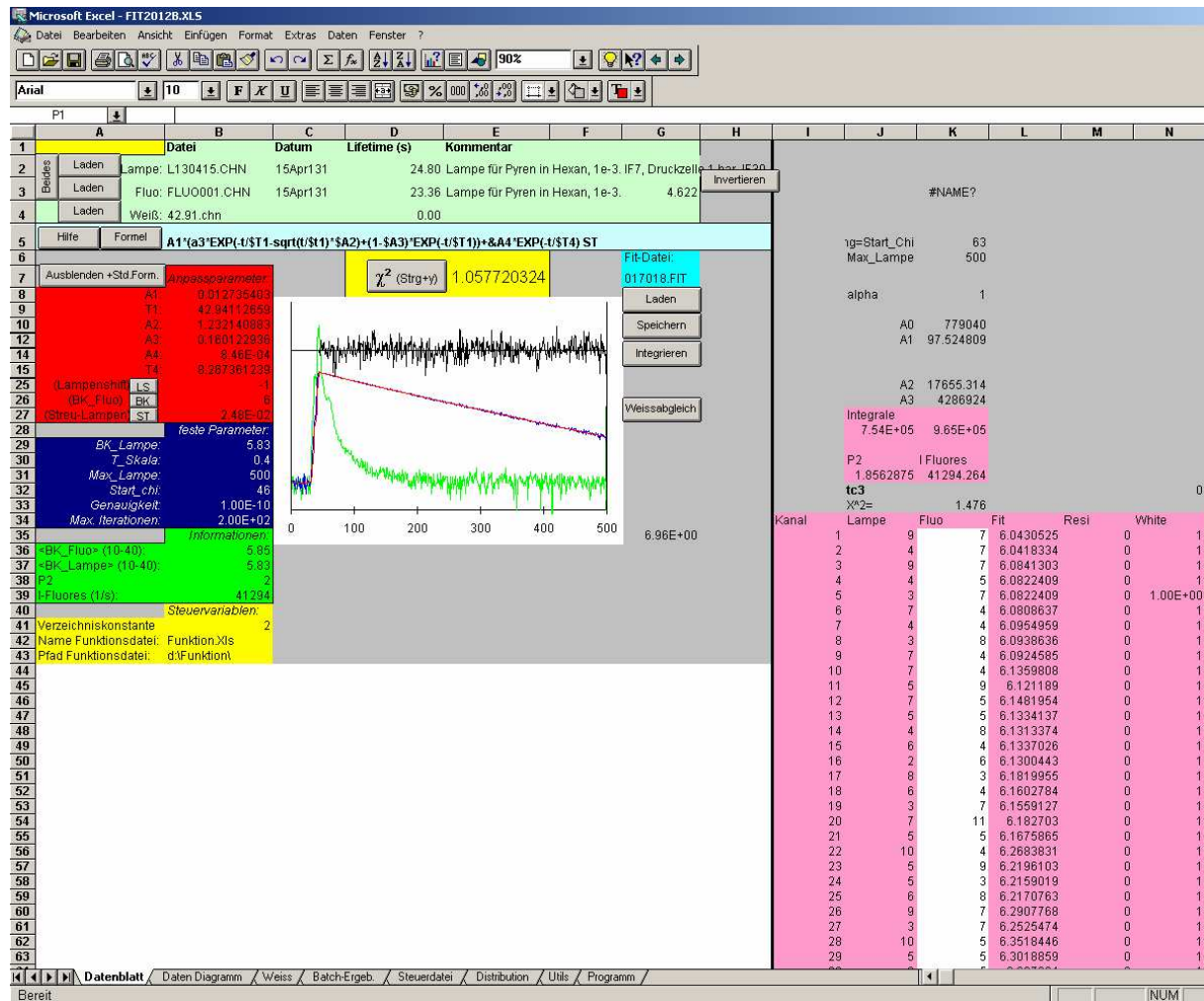


Abbildung 74. Darstellung des zur Auswertung der Fluoreszenz-Histogramme verwendeten Excel-Programms.

Mit dem Programm können einzelne Messungen angepasst werden oder auch eine ganze Messreihe. Letzteres wird über das Tabellenblatt „Steuerdatei“ gesteuert. Dort werden der Dateipfad, die Dateinamen und die Anzahl der Dateien eingegeben. Es ist außerdem möglich, die Dateien in zufälliger Reihenfolge auszuwerten. Das hat den Vorteil, dass die Anpassung nicht „voreingenommen“ ist von dem vorherigen sehr ähnlichen Histogramm. Die durch FRET verursachte Krümmung in der Kurve ändert sich während der Trocknung des Filmes stetig. Werden die Histogramme in der Reihenfolge ausgewertet, in der sie aufgenommen wurden, so ist die Änderung von einem Histogramm zum nächsten sehr gering. Dies kann dazu führen, dass der Fit der vorherigen Kurve auch auf die nächste noch gut passt und somit die Anpassung nicht stark verändert wird. Das kann wiederum dazu führen, dass der tatsächliche Verlauf der FRET-Intensität über die Trocknungszeit nicht korrekt dargestellt wird oder sogar systematische Fehler entstehen. Wird die Anpassung in zufälliger Reihenfolge durchgeführt, so ist die Änderung von einem zum nächsten Diagramm in den meisten Fällen

9. Anhang

gravierend und somit wird genauer angepasst. In dem Tabellenblatt „Distribution“ ist eine Tabelle vorhanden, mit der die Messkurven in zufällige Reihenfolge gebracht werden können. Eine alternative Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, wäre es, die maximale Anzahl an Iterationen (Max. Iterationen) hoch zu setzen. Dies führt jedoch dazu, dass die Auswertung länger dauert, daher wurde der Ansatz der zufälligen Anordnung der Messkurven gewählt, welcher zu dem gleichen Ergebnis führt.

9.6. HYDROPHILISIERUNG VON DECKGLÄSERN

Damit eine Oberfläche durch eine wässrige Dispersion gut benetzt wird, muss sie ein Mindestmaß an Hydrophilie aufweisen. Besonders wenn dünne Filme aufgetragen werden, führt eine geringe Hydrophilie zu schlechter Benetzung. Die Konsequenz ist, dass sich der Film nicht im gesamten abgeklebten Bereich bildet, sondern sich zusammenzieht. Somit ist der Film dicker als gewünscht und es ist nicht mehr problemlos möglich, die Filmdicke zu berechnen. Objektträger sind hydrophil genug, sodass Entnetzung keine wesentliche Rolle spielt. Um Filme bei verschiedenen Temperaturen auf der Filmbank zu trocknen und später unter dem Mikroskop beobachten zu können, sind Objektträger jedoch aufgrund ihrer Dicke (1.0 – 1.2 mm) ungeeignet. Durch die dicke Glasschicht wird die Temperatur nicht gut übertragen, daher wurden in diesem Fall die weitaus dünneren Deckgläser (ca. 170 μm) verwendet. Im Rahmen der Messgenauigkeit herrscht auf den Deckgläsern die gleiche Temperatur wie auf der Oberfläche der Filmbank. Die Deckgläser sind jedoch weniger hydrophil als die Objektträger, sodass es bei der Auftragung dünner Schichten zu Entnetzung kommt. Abbildung 75 zeigt die Oberflächen von Objektträger (links) und Deckglas (rechts), worauf zur Bestimmung des Kontaktwinkels jeweils ein Wassertropfen mit einem Volumen von 0.5 μL gegeben wurde. Zur Verdeutlichung wurde der Kontaktwinkel α eingezeichnet. Je kleiner der Kontaktwinkel, desto hydrophiler ist die Oberfläche. Im Grenzfall eines Kontaktwinkels von 0° , bedeckt der Tropfen die Oberfläche vollständig und bildet einen gleichmäßigen Flüssigkeitsfilm. Es ist zu erkennen, dass sich der Tropfen auf dem Objektträger weiter ausbreitet und somit einen kleineren Kontaktwinkel zeigt als auf dem Deckglas. Dies beweist die größere Hydrophilie des Objektträgers.

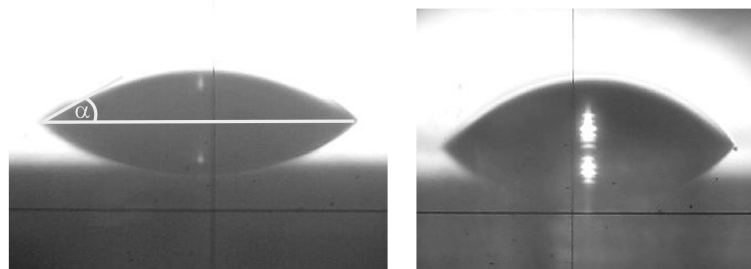


Abbildung 75. Wassertropfen auf einem Objektträger (links) und auf einem Deckglas (rechts) zur Bestimmung des Kontaktwinkels.

Um auch dünne Filme gleichmäßig auf Deckgläser aufbringen zu können, müssen die Deckgläser hydrophilisiert werden. Dies geschah im Rahmen dieser Arbeit durch Behandlung im UV/Ozon-Cleaner (Bioforce Nanosciences, USA). Im UV/Ozon-Cleaner

9. Anhang

werden Oberflächen gereinigt, indem organische Verunreinigungen durch UV-Licht zersetzt bzw. angeregt und durch Ozon oxidiert werden, wobei leichtflüchtige Produkte entstehen.¹¹³ Nebeneffekte der Reinigung von Oberflächen im UV/Ozon-Cleaner sind hydrophilere und oft auch rauere Oberflächen. Wie Abbildung 76 zeigt, wirken sich bereits 5 Minuten Behandlung im UV/Ozon-Cleaner stark auf die Hydrophilie der Deckglasoberflächen aus. Der Kontaktwinkel vor der Behandlung im UV/Ozon-Cleaner betrug 51° (links), danach sank der Kontaktwinkel auf 26° (rechts).

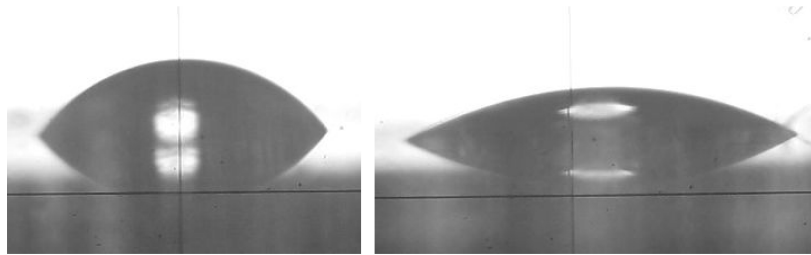


Abbildung 76. Wassertropfen auf einem Deckglas vor (links) und nach (rechts) 5 Minuten Behandlung im UV/Ozon-Cleaner zur Bestimmung des Kontaktwinkels.

Um auch dünne Schichten auf Deckgläser aufzubringen, wurden die Deckgläser also jeweils nach dem Abkleben und vor der Beschichtung 5 Minuten im UV/Ozon-Cleaner behandelt.

9.7. LISTE DER VERÖFFENTLICHUNGEN UND PRÄSENTATIONEN

Veröffentlichungen

- Correlation between Particle Deformation Kinetics and Polymer Interdiffusion Kinetics in Drying Latex Films, *Langmuir*, **2013**, 29, 11317-21, K. Pohl, J. Adams, D. Johannsmann.
- Polyurethane Coatings Reinforced by Halloysite Nanotubes, *Coatings*, **2012**, 3, 16-25, X. Li, I. Nikiforow, K. Pohl, J. Adams, D. Johannsmann.
- On-line determination of Förster resonance energy transfer efficiency in drying latex films: Correlation of interdiffusion and particle deformation, *Review of Scientific Instruments*, **2012**, 83, 063103, K. Pohl, J. Adams, D. Johannsmann.
- Self-Stratification During Film Formation from Latex Blends Driven by Differences in Collective Diffusivity, *Langmuir*, **2010**, 26, 13162–13167, I. Nikiforow, J. Adams, A. M. König, A. Langhoff, K. Pohl, A. Turshatov, D. Johannsmann.
- Electrochemically Induced Formation of Surface-Attached Temperature-Responsive Hydrogels. Amperometric Glucose Sensors with Tunable Sensor Characteristics, *Electroanalysis*, **2010**, 22, 978-984, J. Bünsow, A. Enzenberg, K. Pohl, W. Schuhmann, D. Johannsmann.

Vorträge und Posterpräsentationen

06 / 2013	Poster	International Polymer Colloids Group Conference	Shanghai, China
05 / 2013	Vortrag (Tutorial)	Kolloquium Oberflächentechnik und –funktionalisierung	TU Clausthal
10 / 2012	Poster	Tagung “Polymers and Light”	Berlin
05 / 2012	Vortrag	Kolloquium Oberflächentechnik und –funktionalisierung	TU Clausthal
02 / 2012	Poster mit Kurzvortrag	Makromolekulares Kolloquium	Freiburg im Breisgau
09 / 2011	Vortrag	Tagung “Physical Aspects of Polymer Science”	Guildford, England
07 / 2011	Vortrag	GDCh-Kolloquium	TU Clausthal
06 / 2011	Poster und Vortrag	International Polymer Colloids Group Conference	Durham, New Hampshire, USA

9.8. VERÖFFENTLICHUNGEN

Die im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Veröffentlichungen folgen.

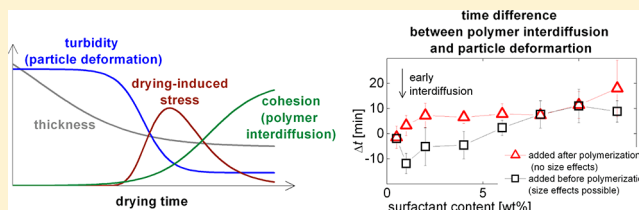
- Correlation between Particle Deformation Kinetics and Polymer Interdiffusion Kinetics in Drying Latex Films, *Langmuir*, **2013**, 29, 11317-21, K. Pohl, J. Adams, D. Johannsmann.
- On-line determination of Förster resonance energy transfer efficiency in drying latex films: Correlation of interdiffusion and particle deformation, *Review of Scientific Instruments*, **2012**, 83, 063103, K. Pohl, J. Adams, D. Johannsmann.

Correlation between Particle Deformation Kinetics and Polymer Interdiffusion Kinetics in Drying Latex Films

Katja Pohl, Jörg Adams, and Diethelm Johannsmann*

Institute of Physical Chemistry, Clausthal University of Technology, D-38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany

ABSTRACT: Using an experimental setup which determines the turbidity of the sample and the efficiency of Förster resonance energy transfer (FRET) at the same time, we have correlated the particle deformation kinetics in a drying latex film, quantified by light scattering with the kinetics of polymer interdiffusion. Interdiffusion was quantified making use of energy transfer (FRET) between donor molecules and acceptor molecules, bound to polymer chains on different particles. When the chains cross the interparticle boundaries, the rate of energy transfer increases. The latex was prepared by miniemulsion polymerization. The amount of emulsifier employed during polymerization had a pronounced effect on the relative timing of interdiffusion and particle deformation. Increasing the amount of emulsifier delayed the onset of interdiffusion relative to the time when the film became transparent. This is mostly the consequence of a size effect, as opposed to surfactant acting as a barrier for transport.



I. INTRODUCTION

Film formation from a latex dispersion is a complicated process, posing many challenges.^{1–3} Among the potential problems is an inability of the film to relax drying-induced stress.^{4,5} Stress per se is inevitable because the substrate constrains the in-plane shrinkage. Soft films can easily accommodate for uniaxial deformation. However, typical coatings materials are designed to be hard after film formation. This “film formation dilemma” (particles should be soft while the film forms and hard afterward) can always be avoided by forming the film at elevated temperature,⁶ by the addition of coalescing aids,⁷ or by curing (cross-linking) the film after drying.⁸ Still, being able to form a coherent and tough film without the need for such measures is an important target of materials design.

According to Griffith, cracking occurs whenever the elastic energy released by crack propagation exceeds the energy needed to newly form a crack surface.^{9,10} The cohesion of a latex film to a large extent depends on the degree, to which the polymer chains cross the boundaries between particles and entangle with each other.^{11,12} Successful film formation therefore requires polymer interdiffusion. Without interdiffusion the film has poor mechanical strength. Cohesion can be improved by aging at elevated temperature.¹³ Depending on application, one may also aim at films which do not develop this kind of entanglement network. This, one will do when the films shall be redispersible. In order to prevent the formation of an entanglement network, one can employ a bulky surfactant, which acts as a diffusion barrier. This approach was followed in refs 14, 15, and 16.

Importantly, mechanical strength also is of critical importance *while* the film forms because the film is under a drying-induced tensile stress. If cohesion develops early enough, even a stiff material can support this stress without cracking. Ideally, interdiffusion sets in immediately after the

particles first come into contact. At this time, the volume of the interstitial voids still is significant; the stress just starts to build up.¹⁷ The particle deformation process has recently been studied in detail using small-angle X-ray scattering (SAXS)^{18,19} and small angle neutron scattering (SANS).²⁰ These studies make use of the scattering contrast generated by the voids. From the peak (or the peaks) in plots of structure factor versus scattering vector $S(q)$, one infers a characteristic distance between the voids and thereby follows the process of shrinkage. Reference 20 is particularly interesting in this regard, because the peak in $S(q)$ broadens while the film dries, which is interpreted as evidence for cluster formation. Cluster formation is relevant to cracking because the cohesion is expected to be weak between the clusters. The study highlights that the three stages of the film formation process are not separated in time. Interdiffusion may be well under way at a time, when the cohesion *between* clusters is still weak.

In this study we relied on a more qualitative measure of the interstitial volume, which is the sample's turbidity. The film becomes transparent when the voids disappear. The working hypothesis motivating this study was that the type and the amount of emulsifier used for colloid stabilization should have an influence on polymer interdiffusion during drying in a similar way as it allowed for redispersion in ref 14. The interface between the particles might be viewed as a barrier for the transport of polymer chains. In order to study such effects, the amount of emulsifier (which was a low-molecular-weight anionic surfactant) was varied over about one decade. The experiments indeed evidenced a pronounced effect, but the analysis suggests that the shift in relative timing between

Received: June 4, 2013

Revised: July 19, 2013

Published: August 19, 2013

polymer interdiffusion and particle deformation should be mostly attributed to particle size rather than to a surfactant barrier. Increasing the emulsifier concentration during miniemulsion polymerization lowers the particle size, thereby increasing the capillary pressure in the serum and speeding up particle deformation. This effect can explain most of the experimental data. A barrier effect is only observed at the largest amount of surfactant employed.

II. SAMPLE PREPARATION

Dispersions of terpolymers of methylmethacrylate (MMA, Aldrich, > 99%), *n*-butylacrylate (BA, Aldrich, 99%), and acrylic acid (AA, Fluka, 99%) were employed. The latex was prepared by miniemulsion polymerization.^{21,23} Sodium dodecyl sulfate (SDS, Sigma Aldrich, 99%) was used as the surfactant, hexadecane (HD, Aldrich, 99%) as the hydrophobe, and azo-*bis*-isobutyronitrile (AIBN, recrystallized from ethanol) as the initiator. The fluorescent donor and the acceptor both contained polymerizable groups in order to ensure that they are incorporated into the polymer chains. The movement of the dye therefore reflected the movement of the polymer. The donor was phenanthrene methylmethacrylate (Phe-MMA, Toronto Research Chemicals), and the acceptor was [1-(4-nitrophenyl)-2-pyrrolidine-methyl]-acrylate (NPP-A, Aldrich, 97%).²² Table 1 shows the chemical

Table 1. Chemical Composition of the Samples^a

component		amount [wt %] based on monomer	
		donor labeled	acceptor labeled
monomers	MMA	38.8	39.0
	BA	58.1	58.5
	AA	1.5	1.5
	Phe-MMA	1.6	
	NPP-A		1.0
	HD	3.9	3.9
	AIBN	1.5	1.5
	H ₂ O	388	390
	SDS	0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12	

^aAll values are in wt % based on the combined mass of the monomers (MMA, BA, AA, and donor or acceptor).

composition of the samples. The solids content was 25 wt %. The ratio of 39:58 for MMA/BA was chosen in order to ensure that clear and crack-free films are formed at room temperature. Cracking itself was not a target of this study. The amount of SDS was varied between 0.5 and 12 wt % based on monomer (MMA, BA, AA, and donor or acceptor). For every composition, two identical latexes were prepared, containing either donor or acceptor.

The amount of surfactant affects the particle size if added to the recipe before the miniemulsion polymerization. Figure 1A shows the hydrodynamic radii as determined with dynamic light scattering (DLS; ALV Systems). The particle size decreases with increasing SDS content and reaches a minimal value of about 35 nm at an SDS content of 6 wt % and higher. The sizes of donor- and acceptor-labeled particles are the same within $\pm 10\%$.

Whether the observed shifts in timing go back to particle size or surface coverage with emulsifier can be checked by comparing experiments, where the emulsifier is added either *before* or *after* polymerization. In the latter case, the surfactant does not affect particle size. A second series of samples was prepared, where an amount of 0.5 wt % SDS was added before polymerization and more SDS was added after polymerization to obtain the same SDS contents as shown in Table 1. Figure 1B shows the hydrodynamic radii of particles obtained with SDS added after polymerization. The particle size does not vary with SDS content, in the latter case. Error bars in Figure 1 indicate the width of the particle size distribution. Given that the width of the

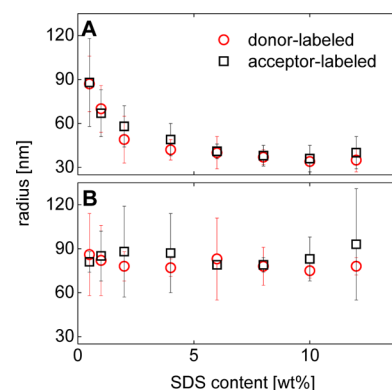


Figure 1. Particle radii as determined by dynamic light scattering versus SDS content. (A) SDS added *before* polymerization; (B) SDS added *after* polymerization. Black square, donor labeled latexes; red circle, acceptor labeled latexes. Error bars indicate the width of the particle size distributions as determined from the autocorrelation function in DLS by inverse Laplace transformation.

distribution is comparable to its mean, one can expect irregular packing.

A 1:1 latex blend (by volume) containing particles labeled with donor and acceptor was spread on a glass slide, where the wet thickness was 270 μm and the area of the film was $15 \times 15 \text{ mm}^2$. The films were allowed to dry at room temperature (20–24 $^{\circ}\text{C}$) and a humidity of 70% rH. The humidity was adjusted by mixing a humid and a dry air stream.

III. EXPERIMENTAL SETUP

In order to study the interdiffusion kinetics and correlate it with the particle deformation kinetics, a setup was employed which measures interdiffusion (based on FRET) and particle deformation (based on scattering) simultaneously on the same spot on the film.²³ A sketch is shown in Figure 2. A pulsed LED ($\lambda = 283 \text{ nm}$) excites the

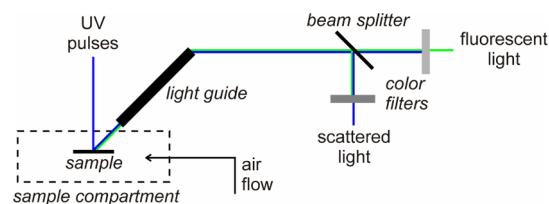


Figure 2. Experimental setup. Fluorescence and scattered light are simultaneously detected from the same spot on the film. Adapted from ref 23.

fluorescence. The diameter of the illuminated spot is 2 mm. Scattered light and fluorescence are both collected by a light guide. A beam splitter combined with color filters separates scattered light from fluorescence. A long pass filter ($\lambda_c = 360 \text{ nm}$) is used on the fluorescence channel. Detection occurs with photomultipliers on both channels. The time per decay is 30 s.

IV. DATA ANALYSIS

Scattering efficiency (cf. Figure 4C) was quantified by the number of counts in the respective channel. FRET efficiency was determined with time correlated single photon counting (TCSPC).

The fluorescence decays (Figure 3) were analyzed in two different ways. The classical approach is the two-state model (eq 1), first published by Winnik et al.²⁴

$$\frac{I_D(t)}{I_{D0}} = (1 - A_2) \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_D} - 2\gamma\right) \quad (1)$$

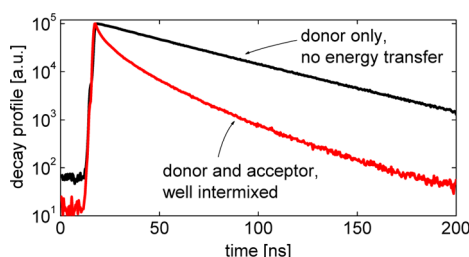


Figure 3. Fluorescence decays of a pure donor film (top) and a mixture of donor- and acceptor-labeled film, dissolved in tetrahydrofuran and dried (bottom). The latter film is well intermixed. FRET leads to an upward curvature in the fluorescence decay. The donor-labeled film shows no FRET, and the intermixed film shows the maximum FRET possible for this material. The decays acquired during film formation from a mixture of donor- and acceptor-labeled dispersions have a curvature in-between these two limiting cases.

I_D and I_{D0} are the count rate and the initial count rate, respectively. τ_D is the lifetime of the donor, γ is a measure for the acceptor concentration in the fully intermixed state, and A_2 is the fraction of donors having crossed the interparticle boundary. A_2 is the parameter of interest.

Fits with eq 1 have the problems inherent to all fits. They rely on a model and there may be cross-correlations between different parameters.²³ In this particular experiment, we even needed to add a third decay with a decay time below 10 ns into the fit function.

Given these problems with fitting, we applied a second type of analysis, which does not rely on a model but rather exploits the method of moments. For details, see ref 23. The first three moments for the fluorescence decay profiles are defined as

$$\begin{aligned} a_0 &= \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} I_D(t) dt, & a_1 &= \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} t I_D(t) dt, \\ a_2 &= \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} t^2 I_D(t) dt \end{aligned} \quad (2)$$

We define a “non-exponentiality parameter” P_{NE} as

$$P_{NE} = \frac{a_2/a_0}{(a_1/a_0)^2} = \frac{\langle t^2 \rangle}{\langle t \rangle^2} \quad (3)$$

Angular brackets denote an average over all channels. P_{NE} is dimensionless. For a monoexponential decay and integration boundaries of $t_{\min} = 0$ and $t_{\max} = \infty$, P_{NE} evaluates to a value of 2. If a decay profile in a logarithmic plot shows upward curvature, this curvature increases P_{NE} . In the analysis of experimental data, the integration boundaries must be chosen different from 0 and infinity. With nonideal integration boundaries, the value of P_{NE} is below 2. It still increases with increasing FRET efficiency (that is, increasing upward curvature of the decay profile in logarithmic display).

Figure 4A and B shows P_{NE} and A_2 versus drying time for a selected experiment. The solid lines are fits with the functions:

$$\begin{aligned} P_{NE}(t) &= P_{NE,ini} + \Delta P_{NE} \frac{1}{2} \left(\tanh \left(\frac{t - t_{FRET,P}}{w_P} \right) + 1 \right) \\ A_2(t) &= A_{2,ini} + \Delta A_2 \frac{1}{2} \left(\tanh \left(\frac{t - t_{FRET,A}}{w_A} \right) + 1 \right) \end{aligned} \quad (4)$$

The fit function has four free parameters, which are the initial values ($P_{NE,ini}$ and $A_{2,ini}$), the heights of the steps (ΔP_{NE} and ΔA_2), the times of the inflection point of the hyperbolic tangent ($t_{FRET,P}$ and $t_{FRET,A}$), and the widths of the transition (w_P and w_A). The amount of interdiffusion is proportional to the heights of the steps (ΔP_{NE} and ΔA_2).

Unfortunately, the kinetics of the scattering intensity versus drying time cannot be fitted with a hyperbolic tangent because there is no

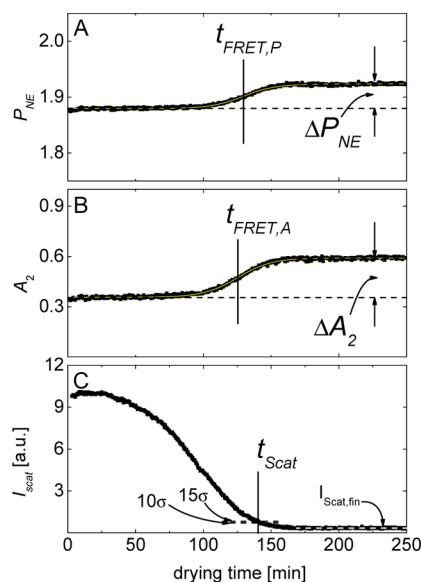


Figure 4. Selected data set of FRET efficiency (A, B) and scattering efficiency (C) versus drying time. The data in panels (A) and (B) were obtained with the method of moments and from fits with eq 1, respectively. Solid lines (hardly visible) denote fits with eq 4. Vertical lines denote the characteristic times. The difference between these two times and its dependence on the materials parameters is the target of this study. Negative values of $t_{FRET} - t_{scat}$ indicate an onset of cohesion early in the process of film formation.

plateau for the initial stage of drying. The characteristic time has to be extracted from the kinetics in some other way. The following procedure was chosen: A band of scattering intensities was defined, which was bordered by $I_{scat,fin} + 10\sigma$ and $I_{scat,fin} + 15\sigma$. $I_{scat,fin}$ is the average scattering intensity in the final plateau and σ is the standard deviation of these same data. t_{scat} was defined as the time when the scattering kinetics crosses the value of $I_{scat,fin} + 12.5\sigma$ (cf. Figure 4). The error bar extends to the times corresponding to $I_{scat,fin} + 10\sigma$ and $I_{scat,fin} + 15\sigma$. Clearly, the absolute values derived in this way depend on this particular definition of t_{scat} . The difference, $t_{FRET} - t_{scat}$, is extracted on an entirely statistical basis. If there are trends, these go back to the material, not to the definition of t_{scat} . A large negative value of $t_{FRET} - t_{scat}$ indicates an early onset of interdiffusion (relative to particle deformation).

The parameter t_{scat} was chosen to be close to the end of the particle deformation stage for two reasons. First, following ref 20, particles may form clusters during the deformation stage. In this case, cohesion across the entire film can only be expected after the gaps between the clusters have closed. For such a scenario, the end of the particle deformation stage is the most appropriate reference time for the interdiffusion process. Second, choosing t_{scat} to be close to the end of the deformation stage makes the parameter t_{scat} more robust with regard to comparing different experiments. Using this definition, t_{scat} becomes independent of the shape of the function $I_{scat}(t)$. This is not to say that the function $I_{scat}(t)$ was irrelevant for interpretation. We chose to let $I_{scat}(t)$ not enter the definition of t_{scat} in order to keep the two issues apart in the discussion.

V. RESULTS AND DISCUSSION

The essential result of this study is summarized in Figures 5 and 6. Figure 5 displays the step height and the relative timing obtained on samples where SDS had been added to the recipe before polymerization. There are clear trends both for the relative timing (panel A) and the height of the step (ΔP_{NE} or ΔA_2 , panel B). The fact that the step height is larger for smaller particles is readily understood: The intermixed layer has a finite width and the fraction of intermixed material therefore

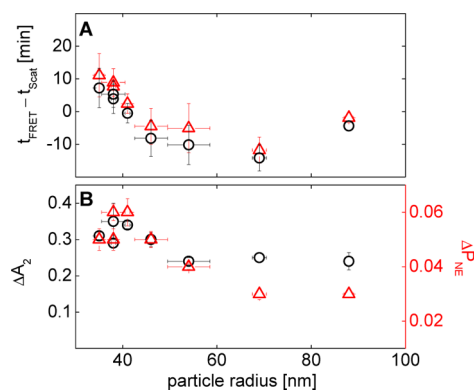


Figure 5. Relative timing (A) and step height (B) for samples where different amounts of SDS had been added *before* polymerization. The data is plotted against particle radius. Red up triangle, analysis using the method of moments; black circle, analysis using the two-state model (eq 1). Error bars on particle radii represent the difference between donor- and acceptor-labeled latexes.

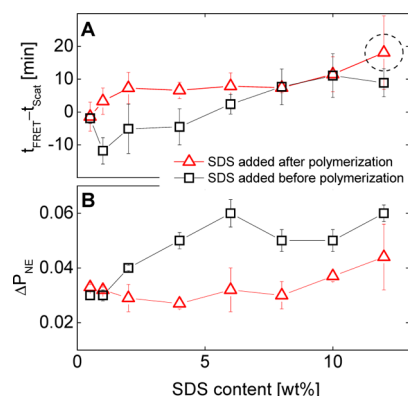


Figure 6. Relative timing (A) and step-height in P_{NE} (B) for samples with different SDS contents, plotted versus SDS content. Data analysis occurred with the method of moments. When SDS was added before polymerization (black square), the small particles are on the right-hand side. With SDS added after polymerization (red triangle), there is no correlation between SDS content and particle radius.

increases with decreasing particle radius. For the relative timing, the picture is more complicated. There is a dependence of $t_{\text{FRET}} - t_{\text{scat}}$ on particle size. This time difference shifts to more negative values with increasing particle radius. Again, large size at the same time also implies small amounts of surfactant. Whether the shift in timing is due to size or to a surfactant barrier cannot be judged from Figure 5.

Figure 6 compares relative timing and step height between two series of experiments, where the surfactant was added either before polymerization (squares, same data as in Figure 5) or after polymerization (up triangles). The results are plotted versus SDS concentration, not size. Only for SDS added before polymerization, SDS content correlates with size. Note that the correlation is poor at large SDS content. The three squares on the right-hand side have a particle radius of 38, 35, and 38 nm. If there are size effects, these three data points should give similar results (they do). With regard to the step height (panel B), there is only a small trend in the data with SDS added after polymerization. This is naturally explained by these samples having the same particle radius. With regard to timing, the picture is less clear. The samples with SDS added after polymerization show little correlation between $t_{\text{FRET}} - t_{\text{scat}}$ and

SDS content in the range of intermediate SDS content. There is a trend, though, at high and low SDS content. At high SDS content (dashed circle), the data can be explained with a barrier effect. Quantitative estimation of surface coverage with SDS is difficult because an assumption on the conformation of the surfactant molecules is needed. Assuming SDS molecules standing upright (which is questionable), the surface coverage is in the range of 50% for the data point in the dashed circle in Figure 6. A barrier effect seems possible. We have no explanation for the anomaly at low SDS content.

Figure 6 suggests that the trends in $t_{\text{FRET}} - t_{\text{scat}}$ observed for samples with surfactant added before polymerization should be, at least partly, attributed to a size effect. The most plausible explanation builds on the deformation kinetics of small and large colloidal particles. For a wide range of drying conditions, particle deformation is driven by the negative capillary pressure in the serum.²⁵ The meniscus at the top of the film is curved toward the air side, which entails a large negative pressure inside the liquid. Particle size enters into this mechanism because the minimum radius of curvature of the liquid in the interstices is some fraction of the particle radius (Figure 7).²⁶ The dependence of $t_{\text{FRET}} - t_{\text{scat}}$ on particle radius can be explained as a consequence of the deformation being slower for larger particles.

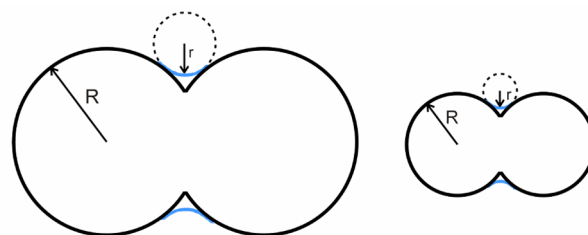


Figure 7. Sketch of coalescing particles, where capillary pressure drives particle deformation. Capillary pressure is proportional to the inverse of the radius of curvature of the air–water meniscus, r . The latter is smaller for smaller particles (right), which implies that smaller particles change their shape from spherical to polyhedral quicker than larger particles.

With regard to application and materials optimization, these results imply that films composed of larger particles are less likely to crack than films made of smaller particles. Again, the effect relies on particle deformation, not on interdiffusion. Large particles are slower in their deformation, which gives the material more time to relax drying-induced stress. Of course, this benefit comes at the expense of slower drying.

VI. CONCLUSIONS

Detecting scattering intensity and time-resolved fluorescence simultaneously from the same spot on the film, we have correlated the kinetics of deformation and interdiffusion as a function of emulsifier concentration. The amount of surfactant has an influence on the relative timing between particle deformation (quantified by scattering) and interdiffusion (quantified by FRET) and also on the fraction of interdiffused material. Large particles interdiffuse earlier (relative to scattering) than smaller ones. This finding can be explained with delayed particle deformation, caused by capillary pressure being lower for larger particles.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: johannsmann@pc.tu-clausthal.de.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge technical help by Björn Kussmaul, Madeline Haase, and Susan Armbruster as well as financial support by the DFG under Contract DFG Jo278/18-1.

REFERENCES

- (1) Keddie, J. L.; Routh, A. F. *Fundamentals of Latex Film Formation: Processes and Properties*; Springer: Dordrecht, 2010.
- (2) Steward, P. A.; Hearn, J.; Wilkinson, M. C. An overview of polymer latex film formation and properties. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, *86*, 195.
- (3) Winnik, M. A.; Yekta, A. Associative polymers in aqueous solution. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1997**, *2* (4), 424–436.
- (4) Lee, W. P.; Routh, A. F. Why do drying films crack? *Langmuir* **2004**, *20*, 9885–9888.
- (5) Tirumkudulu, M. S.; Russel, W. B. Cracking in drying latex films. *Langmuir* **2005**, *21*, 4938–4948.
- (6) Georgiadis, A.; Bryant, P. A.; Murray, M.; Beharrell, P.; Keddie, J. L. Resolving the Film-Formation Dilemma with Infrared Radiation-Assisted Sintering. *Langmuir* **2011**, *27*, 2176–2180.
- (7) Schroeder, W. F.; Liu, Y. Q.; Tomba, J. P.; Soleimani, M.; Lau, W.; Winnik, M. A. Effect of a coalescing aid on the earliest stages of polymer diffusion in poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate) latex films. *Polymer* **2011**, *52*, 3984–3993.
- (8) Taylor, J. W.; Winnik, M. A. Functional latex and thermoset latex films. *JCT Res.* **2004**, *1*, 163–190.
- (9) Griffith, A. A. The phenomena of rupture and flow in solids. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1921**, A 221.
- (10) Irwin, G. Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate. *J. Appl. Mech.* **1957**, *24*, 361–364.
- (11) Voyutskii, S. S. Amendment to the Papers by Bradford, Brown, and Co-Workers - Concerning Mechanism of Film Formation from High Polymer Dispersions. *J. Polym. Sci.* **1958**, *32* (125), 528–530.
- (12) Hahn, K.; Ley, G.; Oberthur, R. On Particle Coalescence in Latex Films. *Colloid Polym. Sci.* **1988**, *266*, 631–639.
- (13) Zosel, A.; Ley, G. Influence of Cross-Linking on Structure, Mechanical-Properties, and Strength of Latex Films. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2222–2227.
- (14) Du Chesne, A.; Bojkova, A.; Gapinski, J.; Seip, D.; Fischer, P. Film formation and redispersion of waterborne latex coatings. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *224*, 91–98.
- (15) Zhang, Q.; Yu, G. Q.; Wang, W. J.; Yuan, H. M.; Li, B. G.; Zhu, S. P. Switchable Block Copolymer Surfactants for Preparation of Reversibly Coagulatable and Redispersible Poly(methyl methacrylate) Latexes. *Macromolecules* **2013**, *46*, 1261–1267.
- (16) Zhang, Q.; Yu, G. Q.; Wang, W. J.; Li, B. G.; Zhu, S. P. Preparation of CO₂/N₂-Triggered Reversibly Coagulatable and Redispersible Polyacrylate Latexes by Emulsion Polymerization Using a Polymeric Surfactant. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 916–921.
- (17) Routh, A. F.; Russel, W. B. A process model for latex film formation: Limiting regimes for individual driving forces. *Langmuir* **1999**, *15*, 7762–7773.
- (18) Hu, S. S.; Rieger, J.; Roth, S. V.; Gehrke, R.; Leyrer, R. J.; Men, Y. F. GIUSAXS and AFM Studies on Surface Reconstruction of Latex Thin Films during Thermal Treatment. *Langmuir* **2009**, *25* (7), 4230–4234.
- (19) Chen, X. L.; Fischer, S.; Men, Y. F. Temperature and Relative Humidity Dependency of Film Formation of Polymeric Latex Dispersions. *Langmuir* **2011**, *27* (21), 12807–12814.
- (20) Nawaz, Q.; Rharbi, Y. Various Modes of Void Closure during Dry Sintering of Close-Packed Nanoparticles. *Langmuir* **2009**, *26* (2), 1226–1231.
- (21) Chou, Y. J.; Elaasser, M. S.; Vanderhoff, J. W. Mechanism of Emulsification of Styrene Using Hexadecyltrimethylammonium Bromide-Cetyl Alcohol Mixtures. *J. Dispersion Sci. Technol.* **1980**, *1*, 129–150.
- (22) Turshatov, A.; Adams, J. A new monomeric FRET-acceptor for polymer interdiffusion experiments on polymer dispersions. *Polymer* **2007**, *48*, 7444–7448.
- (23) Pohl, K.; Kussmaul, B.; Adams, J.; Johannsmann, D. On-line determination of Förster resonance energy transfer efficiency in drying latex films: Correlation of interdiffusion and particle deformation. *Rev. Sci. Instrum.* **2012**, *83*, 63103.
- (24) Pekcan, O.; Winnik, M. A.; Croucher, M. D. Fluorescence Studies of Coalescence and Film Formation in Poly(Methyl Methacrylate) Nonaqueous Dispersion Particles. *Macromolecules* **1990**, *23* (10), 2673–2678.
- (25) Brown, G. L. Formation of Films from Polymer Dispersions. *J. Polym. Sci.* **1956**, *22*, 423–434.
- (26) Jensen, D. P.; Morgan, L. W. Particle-Size as It Relates to the Minimum Film Formation Temperature of Latices. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42*, 2845–2849.

On-line determination of Förster resonance energy transfer efficiency in drying latex films: Correlation of interdiffusion and particle deformation

K. Pohl, B. Kussmaul, J. Adams, and D. Johannsmann

Citation: *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 063103 (2012); doi: 10.1063/1.4726025

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4726025>

View Table of Contents: <http://rsi.aip.org/resource/1/RSINAK/v83/i6>

Published by the [American Institute of Physics](#).

Related Articles

Using an incremental mean first passage approach to explore the viscosity dependent dynamics of the unbiased translocation of a polymer through a nanopore

J. Chem. Phys. **136**, 204902 (2012)

Diffusion-limited hyperbranched polymers with substitution effect

J. Chem. Phys. **134**, 104901 (2011)

Exact partition function zeros and the collapse transition of a two-dimensional lattice polymer

J. Chem. Phys. **133**, 114106 (2010)

Polymer adsorption in finite range surface potentials: Planar and spherical adsorbing surfaces

J. Chem. Phys. **131**, 104905 (2009)

Local thermomechanical characterization of phase transitions using band excitation atomic force acoustic microscopy with heated probe

Appl. Phys. Lett. **93**, 073104 (2008)

Additional information on *Rev. Sci. Instrum.*

Journal Homepage: <http://rsi.aip.org>

Journal Information: http://rsi.aip.org/about/about_the_journal

Top downloads: http://rsi.aip.org/features/most_downloaded

Information for Authors: <http://rsi.aip.org/authors>

ADVERTISEMENT



AIPAdvances

Special Topic Section:
PHYSICS OF CANCER

Why cancer? Why physics? [View Articles Now](#)

On-line determination of Förster resonance energy transfer efficiency in drying latex films: Correlation of interdiffusion and particle deformation

K. Pohl, B. Kussmaul, J. Adams, and D. Johannsmann^{a)}

Institute of Physical Chemistry, Clausthal University of Technology, D-38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany

(Received 28 February 2012; accepted 20 May 2012; published online 8 June 2012)

An instrument is described, which measures the efficiency of Förster resonance energy transfer (FRET) in parallel to the sample's turbidity. The instrument was used to study the film formation from polymer latex dispersions. In this context, the FRET efficiency reflects the diffusion of polymer chains across the interparticle boundaries, while the loss of turbidity reflects the progress of particle deformation. Particle deformation causes tensile in-plane stress, while polymer interdiffusion creates cohesion and thereby helps to prevent cracking. The relative timing between the two therefore is of fundamental importance for successful film formation. The on-line determination of FRET efficiency while the film dries is complicated by the fact that the fluorescence lifetime of the donor, τ_D , depends on the water content in the vicinity of the donor. In the established procedure for data analysis, drifts in τ_D induce corresponding artificial drifts in the values of the FRET efficiency. A novel algorithm for the analysis of fluorescence decay profiles is proposed, which makes use of the method of moments. The FRET efficiency is quantified by the upward curvature of the fluorescence decay curve in log-linear display. In the application example, interdiffusion is delayed relative to particle deformation by about 10 min. For successful film formation, this delay should be as small as possible.
© 2012 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4726025>]

I. INTRODUCTION

Förster resonance energy transfer (FRET) is often employed to study interdiffusion in polymers.¹ Typically, the two types of polymers to be studied are labeled with donor and acceptor moieties, respectively. When the two species intermix, the fluorescence decay profile of the donor changes due to energy transfer from the excited donor to acceptor groups located in the vicinity of the donor. The technique has found much use in the study of the film formation from polymer latex dispersions.^{2–4} Diffusion of polymer chains across the interparticle boundaries is important in this context because it is a prerequisite for the build-up of mechanical strength.^{5–7} The early experiments of this kind were undertaken on films, which had undergone film formation already and were further aged by thermal annealing.³ The FRET efficiency was determined on quenched samples as a function of annealing time. Doing the experiment in this way, there are no time constraints on the data acquisition process. Also, the amount of water in the vicinity of the donor (which may affect the fluorescence) is not a problem.

Determining the FRET efficiency while the film dries certainly is interesting, but poses severe challenges. First, data acquisition must be faster than the drying process itself. This is possible (albeit with some difficulty) using modern UV LEDs, which have a repetition rate in the MHz range.^{8,9} A second problem is the artifacts related to variable water content. Finally, the kinetics of the FRET efficiency can only be interpreted, if it is correlated with other parameters relevant to

film formation. Since drying usually proceeds from the edge of the film towards the center, these parameters must be measured at the exact same spot as the FRET efficiency. Otherwise, the relative timing would not be meaningful. A useful parameter of this kind is the whiteness of the film. At the time when the film becomes clear, the contacting particles deform and the interstitial voids disappear. The loss of void volume leads to tensile stress. If the cohesion between particles develops early enough, the film can withstand this tensile stress. Otherwise, it will crack.^{10,11} It is therefore desirable to design the material in such a way that interdiffusion sets in immediately after interparticle contact. We show in Sec. III that such a correlation can be established by measuring the scattered light in parallel to the FRET efficiency with a second channel in the detection system.

A severe problem with FRET measurements on drying films is the dependence of the donor lifetime on water content. A drift of donor lifetime, τ_D , causes artifacts in the analysis of the decay curves if these are fitted with the widely used two-state model.³ We propose a novel formalism to quantify the FRET efficiency based on the method of moments in Sec. IV. This algorithm is robust against drifts in the donor lifetime. We conclude with an application example in Sec. V.

II. SAMPLE PREPARATION

Polymer latexes were prepared by miniemulsion polymerization. The monomers used were methylmethacrylate (MMA, Aldrich, > 99%), butylacrylate (BA, Aldrich, 99%), and acrylic acid (AA, Fluka, 99%). Hexadecane (HD, Aldrich, 99%) was added as the costabilizer and azo-bis-isobutyronitrile (AIBN, recrystallized from ethanol)

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: johannsmann@pc.tu-clausthal.de.

TABLE I. Sample properties.

Sample	MMA/BA ratio (wt.%)	T_g (°C)	r_H (nm)	Surfactant	Labeling
A	40:60	− 10	70	Dowfax 2A1, 2 wt.%	Donor
B	50:50	4	53 (D) 54 (A)	SDS, 2 wt.%	Donor and acceptor
C	35:65	− 16	47 (D) 54 (A)	SDS, 2 wt.%	Donor and acceptor

as the initiator for polymerization. As the donor/acceptor pair, we used phenanthrene methacrylate (Phe-MMA, Toronto Research Chemicals) and [1-(4-nitrophenyl)-2-pyrrolidinemethyl]-acrylate (NPP-A, Aldrich, 97%). Both contain polymerizable groups and are incorporated into the polymer chains, thereby ensuring that the labels reflect the movement of the polymer chains. The Förster distance for this pair is 2.47 nm.¹² NPP-A is a non-fluorescent acceptor, which is advantageous because it avoids a possible interference between acceptor fluorescence with the donor fluorescence in the detection process.

Preparation parameters for the three different samples are provided in Table I. The MMA/BA ratio determines the softness of the polymer. The glass temperatures given in Table I were calculated from the T_g 's of the pure components (105 and −54 °C for PMMA and PBA, respectively¹³) with the Fox equation.¹⁴ AA, HD, and AIBN were always added in amounts of 1.5, 4, and 1.5 wt.% (based on monomer), respectively. We always prepared two batches containing either the donor, Phe-MMA, 1.7 wt.% or the acceptor, NPP-A, 1 wt.%. A lower acceptor concentration was chosen for reasons of cost. In case of sample A, only the batch containing the donor was used in experiment in order to determine the donor lifetime in the absence of the acceptor. For samples B and C, donor-labeled and acceptor-labeled batches were mixed in a volume ratio of 1:1. The surfactants employed were Dowfax 2A1 (Dow) for sample A and sodiumdodecylsulfate (SDS, Sigma Aldrich, 99%) for samples B and C. Organic phase and aqueous phase were mixed with a magnetic stirrer and sonicated (Branson Sonifier 450, output 70%) for 2 min. The resulting miniemulsions were polymerized for 20 h at 70 °C. The final solids content was 20 wt.%. Particle radii for donor and acceptor labeled latexes as determined with dynamic light scattering were the same within ± 10 nm (see Table I).

Films were formed by manually spreading the latex dispersion onto a glass slide. The wet thickness was 180 μm . Drying occurred at room temperature (22–24 °C) and under controlled humidity, where the humidity was adjusted to 70% rH by mixing a dry and a vapor saturated air stream.

For data analysis with the two state model (see Sec. IV), one needs to know the donor lifetime and the acceptor concentration. The latter is contained in the parameter γ in (1) and (2). The donor lifetime, τ_D , was determined in a reference experiment on a sample, which only contained donors. The decay curves were fitted with single exponentials. Interestingly, the donor lifetime changed during drying. We come back to this problem in Sec. IV. For the determination of the parameter γ , a film was prepared from a mixture of donor-

labeled and acceptor-labeled polymers, which had been dissolved in tetrahydrofuran (THF, Riedel-de Hen). This condition provides for maximum intermixing. γ was determined by fitting the decay curves with the Forster law:

$$\frac{I_D(t)}{I_{D0}} = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D} - 2\gamma\sqrt{\frac{t}{\tau_D}}\right). \quad (1)$$

$I_D(t)$ is the fluorescence intensity versus time (“decay profile”), I_{D0} is the peak of the decay profile, and $\gamma = 4\pi^{3/2}/6 R_F^3 C_A$ (R_F the Forster radius) and quantifies the acceptor concentration, C_A , next to a donor.

III. SIMULTANEOUS DETECTION OF SCATTERED LIGHT AND FRET EFFICIENCY

Any physical interpretation of the kinetics of FRET efficiency must in one way or another correlate the FRET efficiency to other drying parameters. Most important among the other parameters are stress and particle deformation. We focus on particle deformation here. There is an easily accessible parameter reflecting particle deformation, which is the turbidity of the film. When the spheres deform into polyhedra, the interstitial voids disappear and the amount of light scattered from the sample decreases. Clearly, there is no simple quantitative relation linking the amount of scattered light to the degree of particle deformation. Scattered light here only serves as an indicator for the kinetics of deformation, which is to be compared to the kinetics of FRET efficiency.

Monitoring the intensity of scattered light in parallel to the FRET efficiency amounts to a simple modification of the setup. We implemented a second detection channel and equipped the two channels with color filters such that the first channel mainly detects fluorescence, while the second only detects scattered light. In principle, the second channel provides the pulse shape of the LED as well, but the only parameter used for further analysis here is the integral number of photons in this channel. Note that this measurement occurs at the exact same spot as the measurement of the FRET efficiency, which is essential because there is a moving drying front.

Figure 1 shows a diagram. The light passing through the light guide is split into two beams. Color filters are employed, selecting fluorescent light on channel 1 and scattered light on channel 2. Excitation occurred with a pulsed UV LED (Pico-Quant GmbH, $\lambda = 283$ nm, repetition rate 2 MHz). The irradiated spot has a diameter of 1 mm. Fluorescence decay profiles were acquired by means of time correlated single photon counting (TCSPC, EG&G ORTEC). The instrument produces

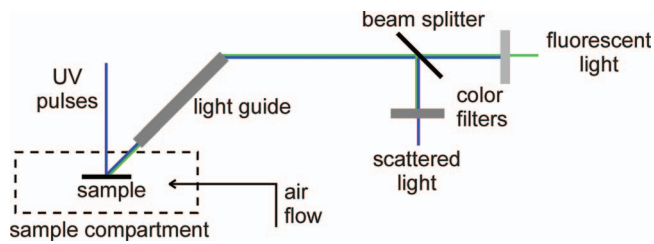


FIG. 1. Experimental setup. Fluorescent and scattered light are simultaneously detected from the same spot on the film.

a histogram of the number of photons versus arrival time. The accumulation time was 30 s, which implies a time resolution of 2 data points/min. The drying time was around 2 h (cf. Figs. 4 and 5).

IV. DETERMINATION OF FRET EFFICIENCY BY THE METHOD OF MOMENTS

Before describing the proposed novel method for analysis, we briefly elaborate on the procedure widely used at present and on why this procedure poses problems if the water content varies. Usually, one fits the fluorescence decay curve with a suitable fit function. However, the underlying physics is so complicated that a realistic fit function would have to contain many free parameters.¹⁵ Since such a large parameter space is impractical, a simple two-state model is often employed.³ Within this model, a fraction A_2 of donor molecules exhibits FRET, while a second fraction $(1 - A_2)$ does not. “Exhibits FRET” here implies a single, fixed acceptor concentration in the vicinity of the respective donor molecule (a single, fixed parameter γ in (2)). The two-state model is unrealistic because the acceptor concentration around any given donor gradually increases as interdiffusion progresses. Nevertheless, the two-state model may serve as a heuristic fit function. Of course, A_2 , as derived from fitting with this model, should not be quantitatively interpreted as the fraction of labels having crossed the boundaries. A_2 is an indicator of interdiffusion.

Following the two-state model, the decay profile amounts to a superposition of two terms, which are a single exponential and a term of the Förster form:

$$\frac{I_D(t)}{I_{D0}} = (1 - A_2) \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_D} - 2\gamma\sqrt{\frac{t}{\tau_D}}\right). \quad (2)$$

In principle, there are four free parameters (I_{D0} , A_2 , γ , τ_D), but one usually keeps γ fixed.

There is a drawback to (2), which is unrelated to molecular interpretation. When fitting experimental decay curves with (2), one finds that the errors in A_2 and τ_D are correlated. Figure 2 shows an example. The fluorescence decay curve shows an upward curvature in log-linear display, which is the characteristic signature of energy transfer. However, fitting these data with (2) does not yield a unique result. The underlying problem is that the data systematically differ from (2). The χ^2 -landscape under such conditions usually consists of an elongated ellipse in the τ_D - A_2 -plane. Fixing either A_2 or τ_D , one can determine the other parameter with good precision (better than 10%). However, if A_2 and τ_D are both free, there is a large uncertainty on the derived values. The problem is not of much concern as long as the donor lifetime stays constant during drying. One may then maintain τ_D fixed in the fit. Even if the value of τ_D is subject to debate, changes in the derived values for A_2 can then be safely attributed to interdiffusion. However, τ_D is not constant during drying (Fig. 4). A dependence of τ_D on water content can come about by different mechanisms, mostly related to the local polarity and the local refractive index. The fact that τ_D drifts necessitates a formalism for data analysis, which is robust against variable τ_D .

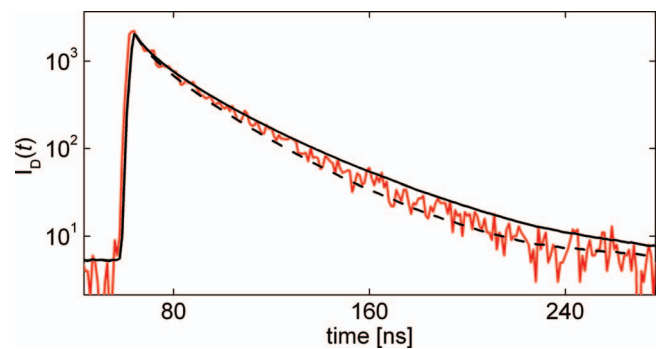


FIG. 2. Typical fluorescence decay curve. The lines are predictions from the two state model. The parameters are $\tau_D = 43$ ns, $A_2 = 0.9$, $\gamma = 0.7$, $\chi^2 = 8.1$ for the full line and $\tau_D = 45$ ns, $A_2 = 1$, $\gamma = 0.7$, $\chi^2 = 7.1$ for the dashed line. These sets of parameters fit the data about equally well and the errors in A_2 and τ_D in consequence are correlated.

On a qualitative level, the signature of energy transfer is the upward curvature of the decay curve in log-linear display (cf. Fig. 2). In the absence of energy transfer, the fluorescence decay in log-linear display is a straight line. Energy transfer makes the decay function non-exponential. In the following, we propose the use of a “non-exponentiality parameter,” P_{NE} , to quantify this upward curvature. P_{NE} is defined using the method of moments,^{16,17} and its calculation therefore is model-free. The moments of the fluorescence decay curve, $I_D(t)$, are defined as

$$a_0 = \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} I_D(t) dt, \quad a_1 = \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} t I_D(t) dt, \\ a_2 = \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} t^2 I_D(t) dt. \quad (3)$$

P_{NE} is defined as

$$P_{NE} = \frac{a_2/a_0}{(a_1/a_0)^2}. \quad (4)$$

Calling t the decay time of a single fluorophore, the numerator is equal to $\langle t^2 \rangle$ and the denominator is $\langle t \rangle^2$. (Angular brackets denote averaging.) P_{NE} is equal to $\langle t^2 \rangle / \langle t \rangle^2$. Ideally, the integration in (3) would start at $t_{\min} = 0$ and run to $t_{\max} = \infty$. In practice, it must start at some finite time $t_{\min} > 0$ in order to avoid a non-exponentiality originating from the folding of the decay curve with the excitation pulse. The upper limit t_{\max} is chosen such that the noise in $I_D(t)$ at large times is limited in its influence on P_{NE} . For an exponential decay of the form $\exp(-t/\tau_D)$ and integration from zero to

infinitely, one has $P_{NE} = 2$. If $I_D(t)$ has an upward curvature in log-linear display, P_{NE} becomes larger than 2. However, P_{NE} may also be less than 2 for non-ideal integration limits t_{min}

and t_{max} . If the decay function follows the two-state model (2), the integrations in (3) can still be done analytically. The result is

$$P_{NE} = \frac{(1 + A_2\alpha\gamma)(8 + A_2\gamma(18\gamma + 4\gamma^3 + \alpha(15 + 20\gamma^2 + 4\gamma^4)))}{(2 + A_2\gamma(2\gamma + \alpha(3 + 2\gamma^2)))^2}$$

$$\alpha = \sqrt{\pi} \exp(\gamma^2)(\text{erf}(\gamma^2) - 1). \quad (5)$$

Clearly, P_{NE} is independent of the donor lifetime, τ_D .

In principle, the non-exponentiality parameter picks up all deviations from Eq. (1). However, P_{NE} is most useful, when there is an upward curvature in the decay plots. P_{NE} was defined such that it quantifies this curvature. An upward curvature is an indicator of energy transfer and P_{NE} is a good measure of the amount of energy transfer. Should the curvature be negative (which is not expected, but of course possible, in principle), one would have to step back and discuss the underlying physical reason. P_{NE} will also capture negative curvature (the values will decrease) but discussing P_{NE} for such situations will not give a physical insight.

As a side remark, we comment on the influence of a non-zero background. No background was subtracted from the data shown in Fig. 2. A non-zero background of course also produces an upward-curvature. However, this upward curvature occurs at low count rates (late times). It is not indicative of energy transfer. The relevant section of the plot is the time shortly after the excitation pulse. When manually inspecting data, distinction between decays with and without energy transfer occurs based on the early portion of the curve. When calculating P_{NE} , the integration range is chosen such

that the background has little influence on the derived P_{NE} . The lower integration boundary, t_{min} , was chosen as 79 ns. The upper integration boundary, t_{max} , was chosen at a time before the signal converges to the background (260 ns).

In a first step of validation, the method of moments was tested on simulated decay curves. We started from decays as given in (2) with $\gamma = 0.7$, $A_2 = 0.2$, and varied τ_D between 43 and 45 ns. These decays were folded with the excitation pulse, where the latter had a half-width of 1 ns. A background of 0.04% relative to the peak intensity and Gaussian noise with a standard deviation of 0.012% of the peak intensity were superimposed onto this curve. We then fitted the two-state model to this set of simulated data. In these fits, A_2 was the free parameter, while τ_D was fixed at 44 ns. Since this latter value is different from the values used in the simulation, there are systematic errors. The fit routine compensates for the mismatch in the lifetimes by adjusting A_2 . The results are shown as open squares in Fig. 3. A variability of τ_D in the simulated data does affect the derived values of A_2 . This problem is avoided with the method of moments (open circles in

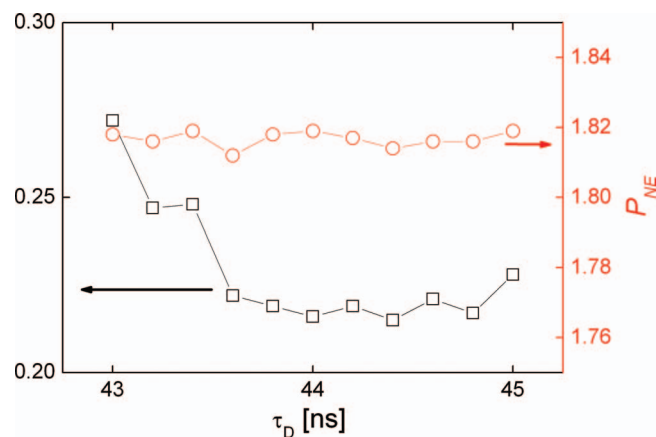


FIG. 3. Results from a simulation, where synthetic data were produced with $I_D(t)$ following the two-state model. For the simulated data, γ and A_2 were maintained fixed at values of 0.7 and 0.2. τ_D was varied between 43 and 45 ns. In the fit procedure, τ_D was maintained fixed at 44 ns and A_2 was allowed to vary in order to minimize χ^2 . Clearly, if the true lifetime is shorter than the value assumed in the fit, the fit compensates for this mismatch by increasing A_2 . This problem does not occur with the method of moments. The non-exponentiality parameter shows no systematic dependence on τ_D .

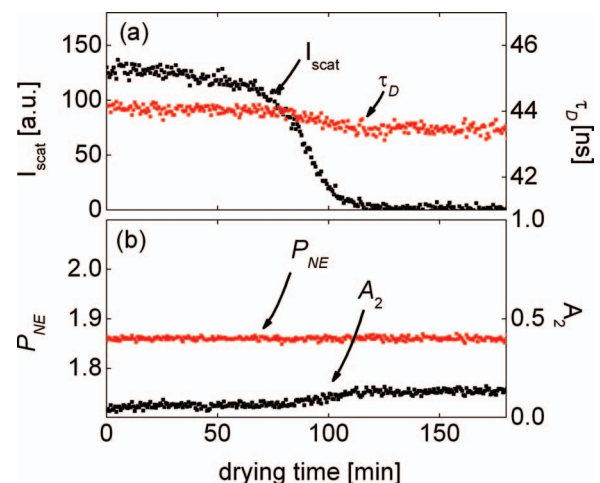


FIG. 4. Data acquired from a film drying experiment with a latex containing only donor molecules. (a) Scattering intensity and donor lifetime as derived by fitting the decay curves with single exponentials. (b) FRET efficiencies as determined from the two-state model (A_2) and by the method of moments (P_{NE}). While the parameter A_2 displays a step at the time where the donor lifetime decreases, no corresponding step is seen in P_{NE} . P_{NE} is the more robust parameter.

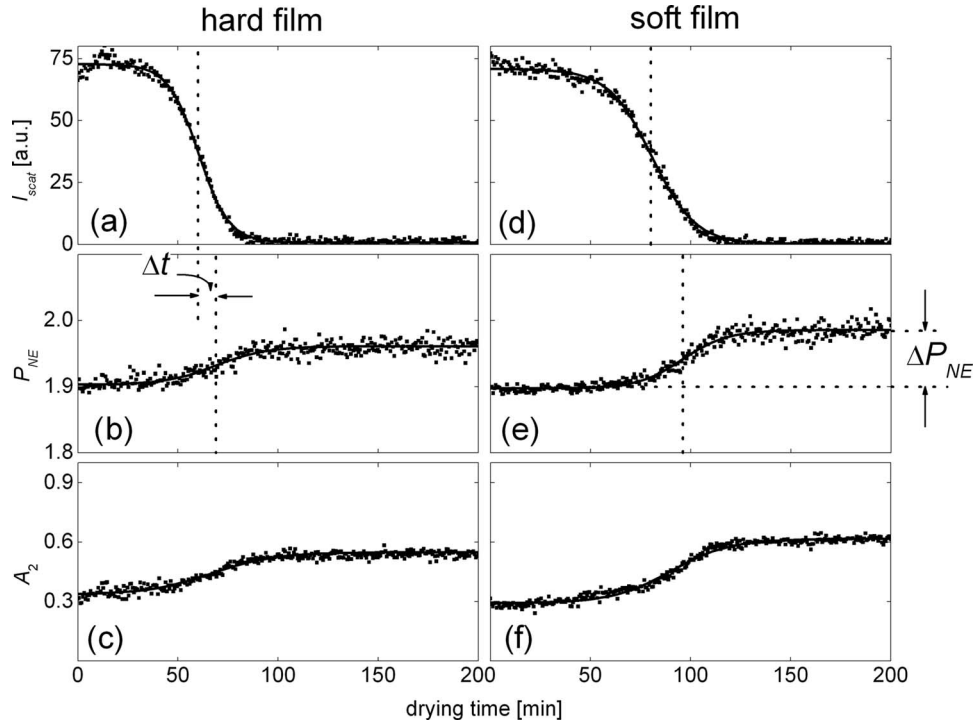


FIG. 5. Scattering efficiency (a, d), FRET efficiency P_{NE} (b, e) and A_2 (c, f) as a function of the drying time for a hard film (50 wt.% MMA, (a–c)) and a soft film (35 wt.% MMA, (d–f)). The lines are fits with Eq. (6). Δt is the time difference between the inflection points found for scattering and interdiffusion. Δt should be as small as possible in order to achieve internal cohesion in the film at the time when the stress is at its maximum. The second parameter to be optimized is the jump in the non-exponentiality parameter. ΔP_{NE} should be as high as possible. Panels c and f are similar to panels b and e. The fluctuations in A_2 actually are smaller than the fluctuation in P_{NE} . Still, the parameter P_{NE} is not affected by drifts of the donor lifetime and therefore is considered to be the more reliable indicator for FRET efficiency.

Fig. 3). The non-exponentiality parameter is constant within the noise.

A second step of validation was undertaken with experimental data, where the latex only contained donor groups (Fig. 4). Fitting all decay curves with simple exponentials, we find that the donor lifetime slightly decreases during drying. If one ignores this variability of τ_D and fits the data with (2) and fixed τ_D , one finds an increase of A_2 with drying time. This is an artifact. Again, the problem is solved by use of the method of moments. Clearly, P_{NE} is not affected by the changes in τ_D .

V. APPLICATION EXAMPLE

We conclude with two examples demonstrating the benefits of the proposed methods. Figure 5 shows the scattering intensity (a and d) and the non-exponentiality parameter (b and e) for samples B and C from Table I. The dependence of A_2 on drying time is shown for comparison in panels c and f. Both materials are stabilized with 2 wt.% SDS. They differ in the softness of the polymer.

The time evolution of scattering intensity, I_{Scat} , and FRET efficiency, P_{NE} , is sigmoidal. The data were fitted with the functions

$$I(t) = I_{ini} - \Delta I \frac{1}{2} \left(\tanh \left(\frac{t - t_{cen,I}}{w_I} \right) + 1 \right)$$

$$P_{NE}(t) = P_{NE,ini} + \Delta P_{NE} \frac{1}{2} \left(\tanh \left(\frac{t - t_{cen,P}}{w_P} \right) + 1 \right).$$

(6)

The index *ini* denotes the initial state. Δ denotes the amplitude of the step. t_{cen} is the time of the inflection point and w is the width of the step. Central to physical interpretation are the differences between the inflection points, $\Delta t = t_{cen,P} - t_{cen,I}$, and the step height of the FRET efficiency, ΔP_{NE} . Δt should be small, that is, interdiffusion should set in immediately after the first interparticle contact. ΔP_{NE} should be as large as possible. Of course, a large amplitude, ΔP_{NE} , can always be achieved with soft polymers (such as sample C), but this comes at the expense of a correspondingly soft film. The values obtained from fitting (6) to the data shown in Fig. 5 are $\Delta t = 9$ and 16 min and $\Delta P_{NE} = 0.058$ and 0.088 for the hard and the soft sample (B and C in Table I), respectively. Further results covering a wider set of preparation conditions will be provided in a separate communication.

VI. CONCLUSIONS

Using a second detection channel in a standard TCSPC equipment, we have determined the turbidity of a drying latex film in parallel to its FRET efficiency. These two parameters reflect particle deformation and interdiffusion, respectively. In order to circumvent artifacts in the analysis of the fluorescence decays originating from variable donor lifetime, we have quantified the FRET efficiency by a non-exponentiality parameter. The central parameters for physical interpretation are, first, the delay between the steps in scattering efficiency and FRET efficiency and, second, the amplitude of the step in

FRET efficiency. This instrument allows to correlate particle deformation and interdiffusion on drying latex films.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge technical help by Maria Sonnenberg and Lisa Sarah Müller as well as financial support by the DFG (Contract No. DFG Jo278/18-1).

- ¹C. L. Zhao, Y. C. Wang, Z. Hruska, and M. A. Winnik, *Macromolecules* **23**, 4082 (1990).
²O. Pekcan, M. A. Winnik, and M. D. Croucher, *Macromolecules* **23**, 2673 (1990).
³Y. C. Wang, C. L. Zhao, and M. A. Winnik, *J. Chem. Phys.* **95**, 2143 (1991).
⁴Y. C. Wang and M. A. Winnik, *J. Phys. Chem.* **97**, 2507 (1993).

- ⁵J. Keddie and A. F. Routh, *Fundamentals of Latex Film Formation: Processes and Properties* (Springer, 2010).
⁶S. S. Voyutskii, *J. Polym. Sci.* **32**, 528 (1958).
⁷A. Zosel and G. Ley, *Macromolecules* **26**, 2222 (1993).
⁸A. Turshatov, J. Adams, and D. Johannsmann, *Macromolecules* **41**, 5365 (2008).
⁹W. F. Schroeder, Y. Q. Liu, J. P. Tomba, M. Soleimani, W. Lau, and M. A. Winnik, *Polymer* **52**, 3984 (2011).
¹⁰M. S. Tirumkudulu and W. B. Russel, *Langmuir* **21**, 4938 (2005).
¹¹W. P. Lee and A. F. Routh, *Langmuir* **20**, 9885 (2004).
¹²A. Turshatov and J. Adams, *Polymer* **48**, 7444 (2007).
¹³J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4th ed. (Wiley, 1999), pp. V/88–VI/199.
¹⁴P. Mischke, *Filmbildung* (Vincentz Network, Hannover, 2007).
¹⁵A. Dhinojwala and J. M. Torkelson, *Macromolecules* **27**, 4817 (1994).
¹⁶A. A. Istratov and O. F. Vyvenko, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 1233 (1999).
¹⁷I. Isenberg and R. D. Dyson, *Biophys. J.* **9**, 1337 (1969).